

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 2 月 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 5 7 4 2 9

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

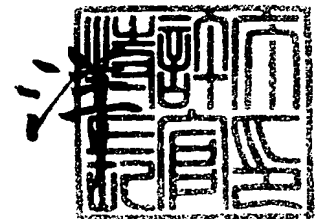
J P 2 0 0 4 - 3 5 7 4 2 9

出 願 人
Applicant(s): 日 本 電 信 電 話 株 式 有 限 公 司

2 0 0 5 年 8 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 付 付 願
【整理番号】 NTTH166475
【提出日】 平成16年12月 9日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 21/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
 【氏名】 神 好人
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
 【氏名】 酒井 英明
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
 【氏名】 嶋田 勝
【特許出願人】
 【識別番号】 000004226
 【氏名又は名称】 日本電信電話株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100064621
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山川 政樹
 【電話番号】 03-3580-0961
【選任した代理人】
 【識別番号】 100067138
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 黒川 弘朗
【選任した代理人】
 【識別番号】 100098394
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山川 茂樹
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004-214849
 【出願日】 平成16年 7月22日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 006194
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0205287

【請求項 1】

所定の組成比で供給された不活性ガスと酸素ガスとからなる第 1 プラズマを生成し、少なくとも第 1 金属と第 2 金属とから構成されたターゲットに負のバイスを印加して前記第 1 プラズマより発生した粒子を前記ターゲットに衝突させてスパッタ現象を起こし、前記ターゲットを構成する材料を基板の上に堆積することで、前記第 1 金属、第 2 金属、及び酸素とから構成された強誘電体からなる層を前記基板の上に形成する第 1 工程を備え、

前記第 1 プラズマは、電子サイクロトロン共鳴により生成されて発散磁界により運動エネルギーが与えられた電子サイクロトロン共鳴プラズマであり、

前記基板は所定温度に加熱された状態とする

ことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

前記酸素ガスの供給量は、

前記酸素ガスの減小により、前記堆積による単位時間当たりの膜厚増加量が低下し、かつ、堆積物における前記第 1 金属の組成比が低下する量以上である

ことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 3】

請求項 1 記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

前記酸素ガスの供給量は、

前記酸素ガスの増加により、前記堆積による単位時間当たりの堆積量が増加し始める量以上である

ことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 4】

請求項 2 又は 3 記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

前記酸素ガスの供給量は、

前記酸素ガスの増加により、前記第 1 金属の組成比が前記強誘電体の化学量論的組成より多くなる量以下である

ことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

前記強誘電体からなる層の表面に、所定の組成比で供給された不活性ガスと反応性ガスとからなる第 2 プラズマを照射する第 2 工程を備え、

前記第 2 プラズマは、電子サイクロトロン共鳴により生成されて発散磁界により運動エネルギーが与えられた電子サイクロトロン共鳴プラズマである

ことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 6】

請求項 5 記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

前記反応性ガスは、酸素ガス、窒素ガス、フッ素ガス、水素ガスの少なくとも 1 つである

ことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

前記第 1 工程において、前記基板は、強誘電体のキュリー点温度以下に加熱する

ことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

前記第 1 工程において、前記基板は、前記強誘電体からなる層の屈折率が、化学量論的組成の前記強誘電体の屈折率となる温度以上に加熱する

ことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、
前記基板に、前記プラズマにより生成されるイオンエネルギーを制御するための電圧を印加する
ことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、
前記強誘電体は、ペロブスカイト構造、擬イルメナイト構造、タングステン・ブロンズ構造、ピスマス層状構造、及びバイクロイア構造の少なくとも 1 つである
ことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 11】

請求項 10 記載の強誘電体薄膜の形成方法において、
前記第 1 金属はピスマスであり、前記第 2 金属はチタンであり、前記強誘電体はピスマス層状構造である
ことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 12】

請求項 11 記載の強誘電体薄膜の形成方法において、
前記第 1 工程において、前記基板を 300～600℃に加熱する
ことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 13】

請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、
前記ターゲットは、少なくとも前記第 1 金属と前記第 2 金属と酸素とから構成されたものである
ことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 14】

請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、
前記強誘電体からなる層は、少なくとも前記第 2 金属、及び酸素から構成された基部層と、
前記第 1 金属、前記第 2 金属、及び酸素の化学量論的組成の結晶からなり、前記基部層中に分散された複数の微結晶粒と
を少なくとも備えることを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 15】

請求項 14 記載の強誘電体薄膜の形成方法において、
前記基部層は、前記第 1 金属、前記第 2 金属、及び酸素から構成され、化学量論的組成に比較して第 1 金属の組成比が小さい
ことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 16】

請求項 14 または 15 記載の強誘電体薄膜の形成方法において、
前記基部層は、前記第 1 金属、前記第 2 金属、及び酸素の柱状結晶を含むことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 17】

請求項 14～16 のいずれか 1 項に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、
前記強誘電体からなる層は、
前記基部層に接して配置され、少なくとも前記第 2 金属、及び酸素から構成され、柱状結晶及び非晶質の少なくとも 1 つである金属酸化物層を備える
ことを特徴とした強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 18】

請求項 17 記載の強誘電体薄膜の形成方法において、
前記金属酸化物層は、前記第 1 金属、前記第 2 金属、及び酸素の化学量論的組成に比較して第 1 金属の組成比が小さいことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 19】

請求項 17 または 18 記載の強誘電体薄膜の形成方法において、
前記金属酸化物層は、前記微結晶粒を含まないことを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 20】

請求項 14 ～ 19 のいずれか 1 項に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、
前記第 1 金属はビスマスであり、前記第 2 金属はチタンであり、前記基部層は、化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む層からなる非晶質状態であることを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【発明の名称】 強誘電体薄膜の形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、不揮発メモリ素子などに用いられる強誘電体薄膜の形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

マルチメディア情報化社会の拡大、さらには、ユビキタスサービスの実現に向けた研究開発が盛んに行われている。特に、ネットワーク機器、情報端末に搭載される情報を記録する装置（以下、メモリという）は、重要なキーデバイスである。ユビキタス端末に搭載されるメモリに求められる機能として、高速動作、長期保持期間、耐環境性、低消費電力、さらに、電源を切っても蓄積された情報が消去されない機能、つまり、不揮発性が必須とされている。

【0003】

従来、メモリには、半導体装置が多く用いられてきた。その中の1つとして、DRAM (Dynamic Random Access Memory) が広く使用されている。

DRAMの単位記憶素子（以下、メモリセルという）では、1個の蓄積容量と1個のMOSFET (Metal-oxide-semiconductor field effect transistor) からなり、選択されたメモリセルの蓄積容量に蓄えられた電荷の状態に対応する電圧を、ビット線から電気的なデジタル信号の「on」あるいは「off」として取り出すことで、記憶されているデータを読み出す（非特許文献1参照）。

【0004】

しかし、DRAMでは、電源を切ると蓄積容量の状態を維持することが不可能となり、蓄積された情報が消去されてしまう。言い換えると、DRAMは揮発性のメモリ素子である。また、よく知られているように、DRAMでは、データを再び書き込むリフレッシュ動作が必要となり、動作速度が低下するという欠点もある。

【0005】

電源を切ってもデータが揮発しない機能である不揮発性のメモリとしては、ROM (Read only Memory) がよく知られているが、記録されているデータの消去や変更が不可能である。また、書き換え可能な不揮発性のメモリとして、EEPROM (Electrically erasable programmable read only memory) を用いたフラッシュメモリ (Flash memory) が開発されている（特許文献1，非特許文献1，2参照）。フラッシュメモリは、実用的な不揮発性メモリとして、多くの分野で使用されている。

【0006】

代表的なフラッシュメモリのメモリセルは、MOSFETのゲート電極部が、制御ゲート電極と浮遊ゲート電極を有した複数の層からなるスタックゲート (Stack gate) 構造となっている。フラッシュメモリでは、浮遊ゲートに蓄積された電荷の量により、MOSFETの閾値が変化することを利用して、データの記録を可能としている。

【0007】

フラッシュメモリのデータの書き込みは、ドレイン領域に高電圧を印加して発生したホットキャリアがゲート絶縁膜のエネルギ障壁を乗り越えることで行う。また、ゲート絶縁膜に高電界を印加してF-N (Fowler-Nordheim) トンネル電流を流すことで、半導体基板から浮遊ゲートに電荷（一般的には電子）を注入することで、データの書き込みが行われる。データの消去は、ゲート絶縁膜に逆方向の高電界を印加することで、浮遊ゲートから電荷を引き抜くことにより行われる。

【0008】

フラッシュメモリは、DRAMのようなリフレッシュ動作が不要な反面、F-Nトンネル現象を用いるために、DRAMに比べてデータの書き込み及び消去に要する時間がけた違いに長くなってしまいうという問題がある。さらに、データの書き込み・消去を繰り返すと、ゲート絶縁膜が劣化するので、書き換え回数がある程度制限されているという問題

もの。

【0009】

上述したフラッシュメモリに対し、新たな不揮発性メモリとして、強誘電体の分極を用いた強誘電体メモリ（以下、F e R A M（Ferroelectric RAM）や、強磁性体の磁気抵抗を用いた強磁性体メモリ（以下、M R A M（Magnetoresist RAM）という）などが注目されており、盛んに研究されている。この中で、F e R A Mは、既に実用化されていることもあり、諸処の課題を解決できれば、可搬型メモリだけでなくロジックのD R A Mも置き換えできると期待されている。

【0010】

強誘電体には、酸化物強誘電体（強誘電体セラミックスとも呼ばれる）とポリフッ化ビニリデン（P V D F）に代表されるような高分子強誘電体、B a M g F₄などのフッ化物強誘電体がある。酸化物強誘電体とフッ化物強誘電体は、分極を担う原子のわずかな変位によって分極反転が起きる。一方、高分子強誘電体では、共有結合で長く結合した分子鎖のコンフォメーション（結合形態）変化を素過程とする個々の分子鎖の回転によって、分極反転が起きる。

【0011】

酸化物強誘電体は、B a T i O₃、P b T i O₃などのペロブスカイト構造（Perovskite）、L i N b O₃、L i T a O₃などの擬イルメナイト構造（Pseudo-ilmenite）、P b N b₃O₆、B a₂N a N b₅O₁₅などのタングステン・ブロンズ（T B）構造（Tungsten-bronze）、S r B i₂T a₂O₉、B i₄T i₃O₁₂などのビスマス層状構造（Bismuth layer-structure ferroelectric, BLSF）等、L a₂T i₂O₇などのパイロクロア構造（Pyrochlore）に分類される。

【0012】

また、高分子強誘電体は、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）を始め、フッ化ビニリデン（P D V）と三フッ化エチレンの共重合体のP（V D F／T r E F）などがあり、高分子の重合反応により作製される。強誘電体に関しての詳しくは、非特許文献3を参考されたい。

【0013】

上述した強誘電体材料のうち、F e R A Mには主に酸化物強誘電体が使用される。さらに、酸化物強誘電体の中でよく使用されているのは、ペロブスカイト構造を持つ強誘電体（以下、ペロブスカイト型強誘電体と呼ぶ）の中でもP b（Z r，T i）O₃（P Z T）で代表される鉛系強誘電体である。しかしながら、鉛含有物や鉛酸化物は、労働安全衛生法により規制される材料であり、生態への影響や環境負荷の増大などが懸念される。このため欧米では、生態学的見知及び公害防止の面から規制対象となりつつある。

【0014】

近年の環境負荷軽減の必然性から、非鉛系（無鉛）で鉛系強誘電体の性能に匹敵する強誘電体材料が世界的に注目されており、この中でも無鉛ペロブスカイト型強誘電体やビスマス層状構造強誘電体（B L S F）が有望とされている。しかし、鉛系強誘電体に比べ分極量が小さく成膜法・加工法ともに課題が多いのも事実である。

【0015】

フラッシュメモリの代わりとして期待されるF e R A Mには、主に、スタック型とF E T型に分類される。スタック型は、1トランジスタ1キャパシタ型F e R A Mとも呼ばれ、この構造から図13に示すようなスタック型キャパシタを持つものと、プレーナ型キャパシタを持つもの、立体型キャパシタを持つものがある。また、スタック型には、1トランジスタ1キャパシタ型F e R A Mやこれを2つ重ねて安定動作化させた2トランジスタ2キャパシタ型F e R A Mがある。

【0016】

図13に示すスタック型のF e R A Mは、半導体基板801の上に、ソース802，ドレイン803，ゲート絶縁膜804を介して設けられたゲート電極805よりなるM O Sトランジスタを備え、M O Sトランジスタのソース802に、下部電極811，強誘電体

がつなる誘電体層の12、上部電極の13がつなるアパシタが接続している。図1の例では、ソース電極806により上記キャパシタがソース802に接続している。また、ドレイン803にはドレイン電極807が接続し、電流計が接続している。

【0017】

これらの構造は、強誘電体からなる誘電体層812の分極の向きをソースドレイン間（チャンネル821）に流れる電流として検出することで、「on」あるいは「off」のデータとして取り出す機能を持っている。強誘電体の分極は、電圧を印加してなくても保持できることから不揮発性を有するが、この構造では、データ読み出し時にデータを破壊してしまい、データの再書き込みが必要となり高速性にかけるという問題や、1つの素子の占有する面積が大きいため、高集積化には向かないという欠点がある。

【0018】

上述したスタック型FeRAMに対し、FET型FeRAMは、次世代を担うFeRAMとして期待されている。FET型FeRAMは、1トランジスタ型FeRAMとも呼ばれ、この構造から、MOSFETのゲート電極とチャンネル領域のゲート絶縁膜の代わりに強誘電体膜を配置したMFS（Metal-ferroelectric-semiconductor）型FeRAM、MOSFETのゲート電極の上に強誘電体膜を配置したMFMS（Metal-ferroelectric-metal-insulator-semiconductor）型FeRAM、さらにMOSFETのゲート電極とゲート絶縁膜の間に強誘電体膜を配置した図14に示すようなMFIS（Metal-ferroelectric-insulator-semiconductor）型FeRAMなどの1トランジスタ型FeRAMがある（非特許文献4参照）。

【0019】

図14に示すMFISでは、半導体基板901の上に、ソース902、ドレイン903を備え、ソース・ドレイン間に配置されたゲート絶縁膜904の上に、強誘電体からなる誘電体層905を備え、誘電体層905の上にゲート電極906を備える。ソース902にはソース電極907を介してソース電圧が印加され、ドレイン903にはドレイン電極908を介して電流計が接続している。

【0020】

これらのFeRAMは、MOSFETの動作に強誘電体の分極を適用させたものであり、分極の状態により、ゲート絶縁膜904直下の半導体表面にチャンネル921が形成される場合と、形成されない場合との状態を作り出し、このときのソースドレイン間の電流値を読み取り、電気的なデジタル信号の「on」あるいは「off」として取り出す機能を持っている。

【0021】

FET型FeRAMでは、動作原理から、データ読み出しを行っても、強誘電体の分極量は変化しないことから非破壊読み出しが可能であり、高速動作が期待されている。また、1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMに比べて専有面積も小さくできることから、高集積化に有利である特徴を持つ。しかしながら、実際には、1トランジスタ型FeRAMのうちMFIS型FeRAM（図14）では、強誘電体膜と半導体の間にゲート絶縁膜があるために、強誘電体の分極量を打ち消すような減分極電界が発生する。

【0022】

さらに、一般的に非晶質（アモルファス）である絶縁膜の上に分極特性と配向性を持つ高品質な高誘電体を成膜しなければならない。ところが、後に説明する既存の成膜手法を用いては、絶縁膜上に高配向性の強誘電体を形成することが難しかった。このため、従来技術で作製されたMFIS型FeRAMは、減分極電界により分極が持ちこたえることができず、長時間のデータ保持ができなかった。さらに、半導体の上に形成する絶縁膜の品質が乏しい場合、電界により生じるリーク電流によって、強誘電体の分極量がさらに低下してしまう。これらのために、現状のMFIS型FeRAMにおいては、メモリとしての動作のデータ保持期間（データ寿命）が10日程度に留まっており、実用にはほど遠いのが現状である。

【0023】

ところで、MFIS型FeRAMにおいては、絶縁の金属電極（ Ti 、 Ta 、 Al など）の上に強誘電体を形成できるため、MFIS型FeRAM構造のように絶縁膜の上に強誘電体を形成する必要がなく高品質な成膜ができる。しかしながら、強誘電体は、金属上に対してもいまだ安定した成膜方法が提案されておらず、やはり、半導体上の絶縁膜による減分極電界による分極低下が問題となり長期のメモリ保持が実現されていない。

【0024】

一方、MFS型FeRAMでは、半導体上の絶縁膜を必要としないために、原理的に減分極電界による分極の低下を回避できる。しかし、ゾルゲル法やMOCVD法などの強誘電体成膜方法では高温の成膜温度が必要となるために、Siなどの半導体表面が酸化又は変質してしまい、界面に酸化膜や欠陥を多く形成してしまう。この結果、半導体と強誘電体との界面に酸化膜（界面酸化膜）が形成されてしまった場合、MFIS型FeRAMと同様に減分極電界が生じてしまう。

【0025】

界面酸化膜が形成されなくても、界面に欠陥準位を多く形成した場合、電荷蓄積の電荷の影響が大きくなり、正確なメモリ動作ができなくなる。また、形成した強誘電体膜の品質が低い場合、膜中にリーク電流が流れてしまい長期間の分極特性を保持できないことが多く報告されている。

【0026】

上述したFeRAMなどでは、基体上への酸化物強誘電体の形成が重要である。現在までに様々な形成装置及び種々の薄膜形成方法が試みられている。例えば、ゾルゲル（sol-gel）法と有機金属熱分解（Metal-organic deposition, MOD）を含む化学溶液堆積法（Chemical solution deposition, CSD）、有機金属化学気相堆積法（Metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD又はMOVPE）、パルス・レーザー・デポジション（Pulsed laser deposition, PLD）、液体ミスト化学堆積法（Liquid source misted chemical deposition, LSCVD）、電気泳動堆積法（Electro-phoretic deposition, EPD）、高周波スパッタリング法（rf-sputtering、RFスパッタ法やマグネトロンスパッタ法とも呼ぶ）、ECRスパッタ法（Electron cyclotron resonance sputtering）などが挙げられる。

【0027】

これらの成膜方法のうち主流となっているのは、ゾルゲル法やMOD法と呼ばれるCSD法である。CSD法は、強誘電体の基材を有機溶媒に溶解し、これを基体に塗布・焼結を繰り返して膜を形成する方法であり、簡便で比較的大面積に強誘電体膜が形成できるのが特徴である。CSD法は、塗布する溶液の組成を制御することで任意の組成を持つ強誘電体膜が形成でき、多くの研究機関から報告がなされている。

【0028】

しかし、塗布する基体によっては濡れ性が悪く形成できないこともあること、形成した膜中に溶液に用いる溶媒が残されてしまい良好な膜質が得られないことなどの問題がある。また、CSD法では、焼結させるための温度を強誘電体膜のキュリー温度よりも高くする必要があるので、温度や雰囲気制御が悪い場合、良好な特性の膜が全く得られないといった問題を抱える。

【0029】

また、CSD法以外の方法による強誘電体膜の形成も試みられている。例えば、エキシマレーザーなどの強力なレーザー光源で強誘電体原料のターゲットをスパッタすることで、良好な膜質の強誘電体膜が形成できるPLD法が注目されている。しかし、この方法では、ターゲット面内においてレーザーが照射される部分の面積は非常に小さく、小さな照射面からスパッタされて供給される原料に大きな分布が生じる。このためにPLD法では、基体に形成される強誘電体の膜厚・膜質などに大きな面内分布を生じ、また、同一条件で形成しても全く異なった特性になるなど、再現性について大きな問題がある。

【0030】

しかし、この特性は、条件を詳細に検討するのには向いており、この特性を生かして成

膜付はを膜形成する手段としてコンパトリック法が注目されている。しかしながら、工業的な観点からは、大面積に再現性よく形成できる手法が必須であり、現在のPLD法は、工業的な使用は困難であるといえる。

【0031】

上述した種々の膜形成方法に対し、強誘電体膜の形成方法としてスパッタリング法（単にスパッタ法ともいう）が注目されている。スパッタ法は、危険度の高いガスや有毒ガスなどを用いることなく、堆積する膜の表面凹凸（表面モフォロジ）が比較的良いなどの理由により、有望な成膜装置・方法の1つになっている。スパッタ法において、化学量論的組成の強誘電体膜を得るための優れた装置・方法として、酸素ガスや窒素ガスを供給し、膜中の酸素や窒素が欠落するのを防止する反応性スパッタ装置・方法が有望である。

【0032】

従来から使用されているRFスパッタ法（従来スパッタ法）において、酸化物強誘電体を堆積するときには、対象となる化合物（焼結体）ターゲットを用いる。しかしながら、従来スパッタ法では、不活性ガスとしてアルゴン、反応性ガスとして酸素を用いて酸化物強誘電体を形成した場合、基板上に形成された強誘電体膜中の酸素が充分に取り込まれずに、良好な膜質の強誘電体を得られないという問題があった。

【0033】

このため、強誘電体を堆積した後に、加熱炉などを用いた酸素中でのアニーリングと呼ばれる加熱処理により、基体の上に形成した強誘電体膜の膜質を改善する必要があった。従って、上記従来スパッタ法では、アニーリングという工程が追加され、製造プロセスに煩雑性が増すという問題があった。また、このアニーリング工程では、一定の膜質を得るために制御するため、温度などの条件を厳密に管理する必要があった。加えて、形成する膜の材質によっては、アニーリング処理を行うことができない場合もあった。

【0034】

また、スパッタ膜の膜品質を改善する方法として、電子サイクロトロン共鳴（ECR）によりプラズマを発生させ、このプラズマの発散磁界を利用して作られたプラズマ流を基板に照射し、同時に、ターゲットと接地間に高周波又は負の直流電圧を印加し、上記ECRで発生させたプラズマ流中のイオンをターゲットに引き込み衝突させてスパッタリングし、膜を基板に堆積させるECRスパッタ法がある。

【0035】

従来のスパッタ法では、0.1Pa程度以上のガス圧力でないと安定なプラズマは得られないのに対し、ECRスパッタ法では、安定なECRプラズマが0.01Pa台の圧力で得られる特徴をもつ。また、ECRスパッタ法は、高周波又は負の直流高電圧により、ECRにより生成した粒子をターゲットに当ててスパッタリングを行うため、低い圧力でスパッタリングができる。

【0036】

ECRスパッタ法では、基板にECRプラズマ流とスパッタされた粒子が照射される。ECRプラズマ流中のイオンは、発散磁界により10eVから数10eVのエネルギーを持っている。また、気体が分子流として振る舞う程度の低い圧力でプラズマを生成・輸送しているため、基板に到達するイオンのイオン電流密度も大きく取れる。従って、ECRプラズマ流中のイオンは、スパッタされて基板上に飛来した原料粒子にエネルギーを与えると共に、原料粒子と酸素との結合反応を促進することとなり、堆積した膜の膜質が改善される。

【0037】

ECRスパッタ法では、低い基板温度で高品質の膜が形成できることが特徴となっている。ECRスパッタ法でいかに高品質な薄膜を堆積し得るかは、例えば、特許文献2、特許文献3や、非特許文献5を参照されたい。

さらに、ECRスパッタ法は、膜の堆積速度が比較的安定しているため、ゲート絶縁膜などの極めて薄い膜を、膜厚の制御よく形成するのに適している。また、ECRスパッタ法で堆積した膜の表面モフォロジは、原子スケールのオーダーで平坦である。従って、E

し、ハバツノ伝は、同誘電率ノード絶縁膜の形成するだけでなく、前述したFeRAMに必要な強誘電体膜の形成や金属電極膜の形成にとって有望な方法であると言える。

【0038】

ECRスパッタ法を用いた強誘電体膜の検討についてもいくつか報告されている。例えば、特許文献4、特許文献5、非特許文献6では、バリウム又はストロンチウムを含む強誘電体の製造について報告している。また、非特許文献7では、 $\text{Ba}_2\text{NaNi}_5\text{O}_{15}$ の製造について報告している。さらに、非特許文献8では、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の製造について報告している。

【0039】

なお、出願人は、本明細書に記載した先行技術文献情報で特定される先行技術文献以外には、本発明に関連する先行技術文献を出願時までに発見するには至らなかった。

【特許文献1】特開平8-031960号公報

【特許文献2】特許第2814416号公報

【特許文献3】特許第2779997号公報

【特許文献4】特開平10-152397号公報

【特許文献5】特開平10-152398号公報

【非特許文献1】サイモン・ジー著、「フィジクス・オブ・セミコンダクター・デバイス」、1981年、(S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley and Sons, Inc.)

【非特許文献2】舛岡富士雄著、応用物理、73巻、第9号、頁1166、2004年。

【非特許文献3】塩寄忠 監修、「強誘電体材料の開発と応用」、シーエムシー出版

【非特許文献4】猪俣浩一郎、田原修一、有本由弘編、「MRAM技術—基礎からLSI応用まで—」、サイベック

【非特許文献5】天沢他のジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・アンド・テクノロジー、第B17巻、第5号、2222頁、1999年(J. Vac. Sci. Technol., B 17, no. 5, 2222 (1999)).

【非特許文献6】松岡らのジャーナル・アプライド・フィジクス、第76巻、第3号、1768頁、1994年(J. Appl. Phys., 76(3), 1768, (1994)).

【非特許文献7】渡津らの「粉体及び粉末冶金」、第44号、86頁、1997年

【非特許文献8】増本らのアプライド・フィジクス・レター、第58号、243頁、1991年、(Appl. Phys. Lett., 58, 243, (1991)).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0040】

しかしながら、従来では、ECRスパッタ法を用いても、先人らは従来スパッタ法と同様の方法としてとらえた思想により条件を選択し、強誘電体材料からなる膜を形成しようとしていた。このため、従来では、ECRスパッタ法を用いて強誘電体膜を形成しても、FeRAMに適用できる良好な強誘電性を示すことができなかった。

【0041】

本発明は、以上で説明した問題点を解決するために成されたものであり、ECRスパッタ法において、酸素流量を制御することなどにより、良好な強誘電体特性を持つ強誘電体膜が形成できるようにすることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0042】

本発明に係る強誘電体薄膜の形成方法は、所定の組成比で供給された不活性ガスと酸素ガスとからなる第1プラズマを生成し、少なくとも第1金属と第2金属とから構成されたターゲットに負のバイスを印加して第1プラズマより発生した粒子をターゲットに衝突させてスパッタ現象を起こし、ターゲットを構成する材料を基板の上に堆積することで、第1金属、第2金属、及び酸素とから構成された強誘電体からなる層を基板の上に形成する

第1工程において、第1金属は、電子サイクロトロン共鳴により生成され、所定温度により運動エネルギーが与えられた電子サイクロトロン共鳴プラズマであり、基板は所定温度に加熱された状態とするようにしたものである。供給する酸素の量により、強誘電体層における第1金属、第2金属、及び酸素の比率が制御される。

【0043】

上記強誘電体薄膜の形成方法において、酸素ガスの供給量は、酸素ガスの減少により、堆積による単位時間当たりの膜厚増加量が低下し、かつ、堆積物における第1金属の組成比が低下する量以上であればよい。また、酸素ガスの供給量は、酸素ガスの増加により、堆積による単位時間当たりの堆積量が増加し始める量以上であってもよい。また、酸素ガスの供給量は、酸素ガスの増加により、第1金属の組成比が強誘電体の化学量論的組成より多くなる量以下であればよい。

【0044】

上記強誘電体薄膜の形成方法において、強誘電体からなる層の表面に、所定の組成比で供給された不活性ガスと反応性ガスとからなる第2プラズマを照射する第2工程を備えるようにしてもよい。なお、第2プラズマは、電子サイクロトロン共鳴により生成されて発散磁界により運動エネルギーが与えられた電子サイクロトロン共鳴プラズマであり、この場合、反応性ガスは、酸素ガス、窒素ガス、フッ素ガス、水素ガスの少なくとも1つであればよい。

【0045】

上記強誘電体薄膜の形成方法において、第1工程において、基板は、強誘電体のキュリー点温度以下に加熱すればよい。また、基板は、強誘電体からなる層の屈折率が、化学量論的組成の強誘電体の屈折率となる温度以上に加熱すればよい。また、基板に、プラズマにより生成されるイオンエネルギーを制御するための電圧を印加してもよい。

【0046】

また、強誘電体は、ペロブスカイト構造、擬イルメナイト構造、タングステン・ブロンズ構造、ピスマス層状構造、及びバイクロイア構造の少なくとも1つである。また、第1金属はピスマスであり、第2金属はチタンであり、強誘電体はピスマス層状構造である。このとき、第1工程において、基板を300～600℃に加熱すればよい。なお、ターゲットは、少なくとも第1金属と第2金属と酸素とから構成されたものである。

【0047】

また、上記強誘電体からなる層は、少なくとも第2金属、及び酸素から構成された基部層と、第1金属、第2金属、及び酸素の化学量論的組成の結晶からなり、基部層中に分散された複数の微結晶粒とを少なくとも備えるものである。ここで、基部層は、第1金属、第2金属、及び酸素から構成され、化学量論的組成に比較して第1金属の組成比が小さい状態を含む。また、上記基部層は、第1金属、第2金属、及び酸素の柱状結晶を含む。

【0048】

また、上記強誘電体からなる層は、基部層に接して配置され、少なくとも第2金属及び酸素から構成され、柱状結晶及び非晶質の少なくとも1つである金属酸化物単一層を備える場合もある。なお、金属酸化物単一層は、第1金属、第2金属、及び酸素の化学量論的組成に比較して第1金属の組成比が小さい状態を含み、微結晶粒を含まない。なお、第1金属はピスマスであり、第2金属はチタンであり、基部層は、化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む層からなる非晶質状態である。

【発明の効果】

【0049】

以上説明したように、本発明によれば、少なくとも第1金属と第2金属とから構成されたターゲットを用い、所定の組成比で供給された不活性ガスと酸素ガスとからなる電子サイクロトロン共鳴による第1プラズマを用いたスパッタ法により、第1金属、第2金属、及び酸素とから構成された強誘電体からなる層を基板の上に形成するようにしたので、供給する酸素の量により、強誘電体層における第1金属、第2金属、及び酸素の比率を制御できるようになり、良好な強誘電体特性を持つ強誘電体膜が形成できるようになるという

度れに刃木が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0050】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。図1は、本発明の実施形態における強誘電体薄膜の形成方法例を説明するための概略的な工程図である。図1に示す製造工程では、シリコンからなる基板101の上に、二酸化シリコンからなる絶縁層102、ルテニウムからなる下部電極層103、五酸化タンタルと二酸化シリコンの多層構造からなる多層絶縁層104、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ からなる強誘電体層105、金からなる上部電極106を順次積層したものであり、この順に沿って説明する。なお、強誘電体層105は、少なくとも2つの金属から構成された金属酸化物からなる一般に強誘電特性を示す材料から構成されていることを示しており、膜厚条件などにより強誘電特性を示さない状態も含んでいる。また、以降で記載している「強誘電体」についても、少なくとも2つの金属から構成された金属酸化物からなる一般に強誘電特性を示すとされている材料を示している。

【0051】

まず、図1(a)に示すように、主表面が面方位(100)で抵抗率が $1\sim 2\Omega\cdot\text{cm}$ のp形のシリコンからなる基板101を用意し、基板101の表面を硫酸と過酸化水素水の混合液と純水と希フッ化水素水とにより洗浄し、このあと乾燥させる。ついで、洗浄・乾燥した基板101の上に、絶縁層102が形成された状態とする。

【0052】

ここで、本実施の形態においては、各層の形成には、図2に示すようなECRスパッタ装置を用いる。ここで、図2に示すECRスパッタ装置について説明すると、まず、処理室201とこれに連通するプラズマ生成室202とを備えている。処理室201は、図示していない真空排気装置に連通し、真空排気装置によりプラズマ生成室202とともに内部が真空排気される。

【0053】

処理室201には、膜形成対象の基板101が固定される基板ホルダ204が設けられている。基板ホルダ204は、図示しない回転機構により所望の角度に傾斜し、かつ回転可能とされている。基板ホルダ204を傾斜して回転させることで、堆積させる材料による膜の面内均一性と段差被覆性とを向上させることが可能となる。また、処理室201内のプラズマ生成室202からのプラズマが導入される開口領域において、開口領域を取り巻くようにリング状のターゲット205が備えられている。

【0054】

ターゲット205は、絶縁体からなる容器205a内に載置され、内側の面が処理室201内に露出している。また、ターゲット205には、マッチングユニット221を介して高周波電源222が接続され、例えば、 13.56MHz の高周波が印加可能とされている。ターゲット205が導電性材料の場合、直流を印加するようにしても良い。なお、ターゲット205は、上面から見た状態で、円形状だけでなく、多角形状態であっても良い。

【0055】

プラズマ生成室202は、真空導波管206に連通し、真空導波管206は、石英窓207を介して導波管208に接続されている。導波管208は、図示していないマイクロ波発生部に連通している。また、プラズマ生成室202の周囲及びプラズマ生成室202の上部には、磁気コイル(磁場形成手段)210が備えられている。これら、マイクロ波発生部、導波管208、石英窓207、真空導波管206により、マイクロ波供給手段が構成されている。なお、導波管208の途中に、モード変換器を設けるようにする構成もある。

【0056】

図2のECRスパッタ装置の動作例について説明すると、まず、処理室201及びプラズマ生成室202内を真空排気した後、不活性ガス導入部211より不活性ガスであるア

ルコンカへを等八し、また、反応室カへ等八部より反応室カへを等八し、プラズマ生成室202内を例えば $10^{-5} \sim 10^{-4}$ Pa程度の圧力にする。この状態で、磁気コイル210よりプラズマ生成室202内に0.0875 Tの磁場を発生させた後、導波管208、石英窓207を介してプラズマ生成室202内に2.45 GHzのマイクロ波を導入し、電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマを発生させる。

【0057】

ECRプラズマは、磁気コイル210からの発散磁場により、基板ホルダ204の方向にプラズマ流を形成する。生成されたECRプラズマのうち、電子は磁気コイル210で形成される発散磁場によりターゲット205の中を貫通して基板101の側に引き出され、基板101の表面に照射される。このとき同時に、ECRプラズマ中のプラスイオンが、電子による負電荷を中和するように、すなわち、電界を弱めるように基板101側に引き出され、成膜している層の表面に照射される。このように各粒子が照射される間に、プラスイオンの一部は電子と結合して中性粒子となる。

【0058】

なお、図2の薄膜形成装置では、図示していないマイクロ波発生部より供給されたマイクロ波電力を、導波管208において一旦分岐し、プラズマ生成室202上部の真空導波管206に、プラズマ生成室202の側方から石英窓207を介して結合させている。このようにすることで、石英窓207に対するターゲット205からの飛散粒子の付着が、防げるようになり、ランニングタイムを大幅に改善できるようになる。また、処理対象の基板とターゲット205との間にシャッターなどを設け、基板に対する原料の到達を制御するようにしてもよい。

【0059】

絶縁層102の形成では、上述したECRスパッタ装置を用い、処理室201内の基板ホルダ204に基板101を固定し、ターゲット205として純シリコン（Si）を用い、プラズマガスとしてアルゴン（Ar）と酸素ガスを用いたECRスパッタ法により、基板101の上に、表面を覆う程度にSi-O分子によるメタルモードの絶縁層102を形成する。

【0060】

図2に示すECRスパッタ法において、まず、プラズマ生成室202内を 10^{-5} Pa台の高真空状態に真空排気した後、プラズマ生成室202内に、不活性ガス導入部211より、例えば希ガスであるArガスを流量20 sccm程度で導入し、プラズマ生成室202の内部を例えば $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa台の圧力に設定する。また、プラズマ生成室202には、磁気コイル210にコイル電流を例えば28 Aを供給することで電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与える。例えば、プラズマ生成室202内の磁束密度が87.5 mT（テスラ）程度の状態とする。

【0061】

加えて、図示していないマイクロ波発生部より、例えば2.45 GHzのマイクロ波（例えば500 W）を供給し、これを導波管208、石英窓207、真空導波管206を介してプラズマ生成室202の内部に導入し、プラズマ生成室202にArのプラズマが生成された状態とする。なお、sccmは流量の単位あり、 $0^{\circ}\text{C} \cdot 1$ 気圧の流体が1分間に 1 cm^3 流れることを示す。

【0062】

上述したことにより生成されたプラズマは、磁気コイル210の発散磁場によりプラズマ生成室202より処理室201の側に放出される。また、プラズマ生成室202の出口に配置されたターゲット205に、高周波電源222より高周波電力（例えば500 W）を供給する。このことにより、ターゲット205にAr粒子が衝突してスパッタリング現象が起これ、Si粒子がターゲット205より飛び出す。

【0063】

この状態とされた後、ターゲット205と基板101との間の図示しないシャッターを開放すると、ターゲット205より飛び出したSi粒子は、プラズマ生成室202より放

山でれたノノヘマ、及び、反応室カヘ等八部ニ一ムより等八でれたノノヘマにより供給され
た酸素ガスと共に基板101の表面に到達し、活性化された酸素により酸化され二酸化
化シリコンとなる。

【0064】

以上のことにより、基板101上に二酸化シリコンからなる例えば100nm程度の膜
厚の絶縁層102が形成された状態とすることが出来る(図1(a))。所定の膜厚まで
形成した後、前述したシャッターを閉じた状態としてスパッタされた原料が基板101に
到達しないようにすることで、成膜を停止する。この後、マイクロ波電力の供給を停止す
るなどによりプラズマ照射を停止し、各ガスの供給を停止し、基板温度が所定の値にまで
低下した処理室201の内部圧力を上昇させて大気圧程度とした後、処理室201の内部
より成膜された基板101を搬出する。

【0065】

なお、絶縁層102は、この後に形成する下部電極層103と上部電極106に電圧を
印加した時に、基板101に電圧が洩れて、所望の電気的特性に影響することがないように
絶縁を図るものである。従って、絶縁層102は、二酸化シリコン以外の他の絶縁材料から
構成してもよい。また、上述したECRスパッタによる膜の形成では、基板101に対して加熱
はしていないが、基板101を加熱しながら膜の形成を行ってもよい。

【0066】

以上のようにして絶縁層102を形成した後、基板101を装置内より大気中に搬出し
、ついで、ターゲット205として純ルテニウム(Ru)を用いた図2同様のECRスパ
ッタ装置の基板ホルダ204に、基板101を固定する。引き続いて、プラズマガスとして
アルゴン(Ar)とキセノン(Xe)を用いたECRスパッタ法により、図1(b)に
示すように、絶縁層102の上に、表面を覆う程度にRu膜を形成することで、下部電極
層103が形成された状態とする。

【0067】

Ru膜の形成について詳述すると、Ruからなるターゲット205を用いた図2に示す
ECRスパッタ装置において、まず、基板101を例えば400℃程度に加熱し、ついで
、プラズマ生成室202内に、不活性ガス導入部211より、例えば流量7sccmで希ガス
であるArガスを導入し、例えば流量5sccmでXeガスを導入し、プラズマ生成室202
の内部を、例えば $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Paの圧力に設定する。また、プラズマ生成室202
には、磁気コイル210にコイル電流を例えば26Aを供給することで電子サイクロトロン
共鳴条件の磁場を与える。

【0068】

加えて、図示していないマイクロ波発生部より、例えば2.45GHzのマイクロ波(例
えば500W)を供給し、これを導波管208、石英窓207、真空導波管を介してプラ
ズマ生成室202内に導入し、この上記マイクロ波の導入により、プラズマ生成室202
にArとXeのプラズマが生成した状態とする。生成されたプラズマは、磁気コイル2
10の発散磁場によりプラズマ生成室202より処理室201側に放出される。また、プラ
ズマ生成室202の出口に配置されたターゲット205に、高周波電極供給部より高周
波電力(例えば500W)を供給する。このことにより、ターゲット205にAr粒子が
衝突してスパッタリング現象が起こり、Ru粒子がターゲット205より飛び出す。ター
ゲット205より飛び出したRu粒子は、基板101の絶縁層102表面に到達し堆積する。

【0069】

以上のことにより、絶縁層102の上に、例えば10nm程度の膜厚の下部電極層10
3が形成された状態が得られる(図1(b))。下部電極層103は、この後に形成する
上部電極106との間に電圧を印加した時に、強誘電体層105と多層絶縁層104に電
圧が印加できるようにするものである。従って、導電性が持てればルテニウム以外から下
部電極層103を構成してもよく、また、膜厚も10nmに限るものではなく、これより
厚くてもよく薄くてもよい。

【 0 0 7 1 】

ところで、上述したようにE C Rスパッタ法によりR uの膜を形成するときに、基板1 0 1を4 0 0℃に加熱したが、加熱しなくても良い。ただし、加熱を行わない場合、ルテニウムの二酸化シリコンへの密着性が低下するため、剥がれが生じる恐れがあり、これを防ぐために、基板を加熱して膜を形成する方が望ましい。以上のようにして所望の膜厚にR uを堆積した後、シャッターを閉じることなどにより成膜を停止し、マイクロ波電力の供給を停止してプラズマ照射を停止するなどの終了処理をすれば、基板1 0 1が搬出可能となる。

【 0 0 7 1 】

以上のようにして下部電極層1 0 3を形成した後、基板1 0 1を装置内より大気中に搬出し、ついで、ターゲット2 0 5として純タンタル(T a)を用いた図2同様のE C Rスパッタ装置の基板ホルダ2 0 4に、基板1 0 1を固定する。引き続いて、プラズマガスとしてアルゴン(A r)と酸素ガスとを用いたE C Rスパッタ法により、図1(c)に示すように、下部電極層1 0 3の上に、表面を覆う程度に、多層絶縁層1 0 4が形成された状態とする。以下に説明するように、T a-O分子によるメタルモード膜を形成し、多層絶縁層1 0 4とする。

【 0 0 7 2 】

T a-O分子によるメタルモード膜の形成について詳述すると、タンタルからなるターゲット2 0 5を用いた図2に示すE C Rスパッタ装置において、まず、プラズマ生成室2 0 2内に、不活性ガス導入部2 1 1より、例えば流量2 5 sccmで希ガスであるA rガスを導入し、プラズマ生成室2 0 2の内部を、例えば 10^{-3} Pa台の圧力に設定する。また、プラズマ生成室2 0 2には、磁気コイル2 1 0にコイル電流を例えば2 8 Aを供給することで電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与える。

【 0 0 7 3 】

加えて、図示していないマイクロ波発生部より、例えば2 . 4 5 G H zのマイクロ波(例えば5 0 0 W)を供給し、これを導波管2 0 8、石英窓2 0 7、真空導波管を介してプラズマ生成室2 0 2内に導入し、プラズマ生成室2 0 2にA rのプラズマが生成した状態とする。生成されたプラズマは、磁気コイル2 1 0の発散磁場によりプラズマ生成室2 0 2より処理室2 0 1の側に放出される。また、プラズマ生成室2 0 2の出口に配置されたターゲット2 0 5に、高周波電極供給部より高周波電力(例えば5 0 0 W)を供給する。

【 0 0 7 4 】

このことにより、ターゲット2 0 5にA r粒子が衝突してスパッタリング現象を起こし、T a粒子がターゲット2 0 5より飛び出す。ターゲット2 0 5より飛び出したT a粒子は、プラズマ生成室2 0 2より放出されたプラズマ、及び反応性ガス導入部2 1 2より導入されてプラズマにより活性化された酸素ガスと共に基板1 0 1の下部電極層1 0 3表面に到達し、活性化された酸素により酸化され五酸化タンタルとなる。

【 0 0 7 5 】

以上のことにより、まず、下部電極層1 0 3の上に五酸化タンタル膜を形成する。続いて、図1(a)を用いて説明した二酸化シリコンの堆積と同様に、純シリコンからなるターゲット2 0 5を用いたE C Rスパッタ法により、上記五酸化タンタル膜の上に二酸化シリコン膜が形成された状態とする。上述した五酸化タンタル膜と二酸化シリコン膜の形成工程を繰り返し、五酸化タンタル膜と二酸化シリコン膜との多層膜を例えば、5 nm程度形成することで、多層絶縁層1 0 4が得られる(図1(c))。

【 0 0 7 6 】

なお、五酸化タンタル膜と二酸化シリコン膜からなる多層絶縁層1 0 4は、この後に形成する強誘電体層1 0 5に電圧を印加した時に、強誘電体膜に印加される電圧を制御するために用いる。従って、強誘電体層1 0 5に印加される電圧を制御することができれば、五酸化タンタル膜と二酸化シリコン膜の多層構造以外から多層絶縁層1 0 4を構成してもよく、単層から構成してもよい。また、膜厚も、5 nmに限るものではない。なお、上述したE C Rスパッタ法では、基板1 0 1に対して加熱はしていないが、加熱しても良い。

以上のようにして多層絶縁層 104 を形成した後、基板 101 を装置内より大気中に搬出し、ついで、ターゲット 205 として Bi と Ti の割合が 4 : 3 の酸化物焼結体 (Bi-Ti-O) を用いた図 2 同様の ECR スパッタ装置の基板ホルダ 204 に、基板 101 を固定する。引き続き、プラズマガスとしてアルゴン (Ar) と酸素ガスとを用いた ECR スパッタ法により、図 1 (d) に示すように、多層絶縁層 104 の上に、表面を覆う程度に、強誘電体層 105 が形成された状態とする。

【 0 0 7 8 】

強誘電体層 105 の形成について詳述すると、Bi-Ti-O からなるターゲット 205 を用いた図 2 に示す ECR スパッタ装置において、まず、基板 101 が 300 ~ 700 °C に加熱された状態とし、ついで、プラズマ生成室 202 内に、不活性ガス導入部 211 より、例えば流量 20 sccm で希ガスである Ar ガスを導入し、例えば $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa 程度の圧力に設定する。また、プラズマ生成室 202 には、磁気コイル 210 にコイル電流を例えば 27 A を供給することで電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与える。

【 0 0 7 9 】

加えて、図示していないマイクロ波発生部より、例えば 2.45 GHz のマイクロ波 (例えば 500 W) を供給し、これを導波管 208、石英窓 207、真空導波管 206 を介してプラズマ生成室 202 内に導入し、このマイクロ波の導入により、プラズマ生成室 202 に Ar のプラズマが生成する。生成されたプラズマは、磁気コイル 210 の発散磁場によりプラズマ生成室 202 より処理室 201 側に放出される。また、プラズマ生成室 202 の出口に配置されたターゲット 205 に、高周波電極供給部より高周波電力 (例えば 500 W) を供給する。このことにより、ターゲット 205 に Ar 粒子が衝突してスパッタリング現象を起こし、Bi 粒子と Ti 粒子がターゲット 205 より飛び出す。

【 0 0 8 0 】

ターゲット 205 より飛び出した Bi 粒子と Ti 粒子は、プラズマ生成室 202 より放出されたプラズマ、及び、反応性ガス導入部 212 より導入されてプラズマにより活性化された酸素ガスと共に、多層絶縁層 104 の表面に到達し、活性化された酸素により酸化される。ターゲット 205 は酸化物焼結体であり、酸素が含まれるが、酸素を供給することにより膜中の酸素不足を防ぐことができる。

【 0 0 8 1 】

以上に説明した ECR スパッタ法による膜の形成で、例えば、膜厚 40 nm 程度の強誘電体層 105 が形成された状態が得られる (図 1 (d))。この後、前述と同様にすることで終了処理をし、基板が搬出可能な状態とする。なお、形成した強誘電体層 105 に、不活性ガスと反応性ガスの ECR プラズマを照射し、膜質を改善するようにしてもよい。反応性ガスとしては、酸素ガスに限らず、窒素ガス、フッ素ガス、水素ガスを用いることができる。また、この膜質の改善は、絶縁層 102 や多層絶縁層 104 の形成にも適用可能である。

【 0 0 8 2 】

次に、図 1 (e) のように、強誘電体層 105 の上に、所定の面積の Au からなる上部電極 106 が形成された状態とすることで、強誘電体からなる層を用いた素子が得られる。上部電極 106 は、よく知られたリフトオフ法と抵抗加熱真空蒸着法による金の堆積とにより形成できる。なお、上部電極 106 は、例えば、Ru、Pt、TiN などの他の金属材料や導電性材料を用いるようにしてもよい。なお、Pt を用いた場合、密着性が悪く剥離する可能性があるため、Ti-Pt-Au などの剥離し難い構造とし、この上でフォトリソグラフィやリフトオフ処理などのパターニング処理をして所定の面積を持つ電極として形成する必要がある。なお、強誘電体層 105 は、下部電極層 103 の上に直接形成してもよいことはいうまでもない。

【 0 0 8 3 】

次に、上述した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ からなる膜の特性について、より詳細に説明する。まず、発明者らは、ECR スパッタ法を用いた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の形成注意深く観察を繰り返

り、組成が異なる酸化物層によって、形成される $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の組成が制御できることを見いだした。なお、各条件により形成される $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の、透過形電子顕微鏡の観察による組成状態について、併せて説明する。図3(a)は、ECRスパッタ法を用いて $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を成膜した場合の、導入した酸素流量に対する成膜速度の変化を示した特性図である。図3は、基板に単結晶シリコンを用い、基板温度を 420°C とした条件の結果である。

【0084】

図3(a)より、酸素流量が $0\sim0.5\text{ sccm}$ と小さいとき、酸素流量が $0.5\sim0.8\text{ sccm}$ の時、酸素流量が 0.8 sccm 以降の時の領域に分かれることがわかる。この特性について、高周波誘導結合プラズマ発光(ICP)分析と断面透過型電子顕微鏡の観察を実施し、成膜された膜を詳細に調べた。調査の結果、酸素流量が $0\sim0.5\text{ sccm}$ と小さい時には、ターゲット205に $\text{Bi}-\text{Ti}-\text{O}$ の焼結ターゲットを使用しているのにも拘わらず、 Bi がほとんど含まれない $\text{Ti}-\text{O}$ が主成分の結晶膜が形成されていることが判明した。この酸素領域を酸素領域Aとする。

【0085】

また、酸素流量が $0.8\sim3\text{ sccm}$ 程度の場合は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成の微結晶又は柱状結晶で成膜していることが判明した。この酸素領域を酸素領域Cとする。

【0086】

さらに、酸素流量が 3 sccm 以上の場合には、 Bi の割合が多い膜となり、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成からずれてしまうことが判明した。この酸素領域を酸素領域Dとする。

【0087】

さらにまた、酸素流量が $0.5\sim0.8\text{ sccm}$ の場合は、酸素領域Aの膜と酸素領域Cの中間的な成膜となることが判明した。この酸素領域を酸素領域Bとする。

【0088】

これらの供給する酸素に対して、4つの領域に分かれて、組成変化することは今まで知られておらず、ECRスパッタ法で $\text{Bi}-\text{Ti}-\text{O}$ の焼結ターゲットを用いて $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を成膜した場合の特徴的な成膜特性であるといえる。この領域を把握した上で、成膜を制御することで所望の組成と膜質の膜が得られることになる。さらに別の厳密な測定結果より、強誘電性を明らかに示すのは、化学量論的組成が実現されている酸素領域Cであることが判明した。

【0089】

次に、図3(a)中の α 、 β 、 γ の酸素流量条件で作製したピスマスチタン酸化物薄膜(強誘電体層105)の状態について、図4を用いて説明する。図4は、作製した薄膜の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示している。図4において、(a)、(b)、(c)、(d)は、顕微鏡写真であり、(a')、(b')、(c')、(d')は、各々の状態を模式的に示した模式図である。まず、酸素流量を0とした条件 α では、図4(a)及び図4(a')に示すように、膜全体が柱状結晶から構成されている。条件 α で作製した薄膜の元素の組成状態をEDS(エネルギー分散形X線分光)法で分析すると、ピスマスが含まれていなく、この膜は、酸化チタンであることがわかる。

【0090】

次に、酸素流量を 0.5 sccm とした条件 β では、図4(b)及び図4(b')に示すように、作製した薄膜(強誘電体層105)は2層に分離しており、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む金属酸化物単一層154と、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む基部層151とから構成され、基部層151の中に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶からなる粒径 $3\sim15\text{ nm}$ 程度の複数の微結晶粒152が分散している状態が確認される。基部層151は、非晶質の状態となっている。

【0091】

次に、酸素流量を 1 sccm とした条件 γ では、図4(c)及び図4(c')に示すように、基部層151の中に微結晶粒152が分散している状態が確認される。ただし、基部層

1.1.1 及び金属酸化物半層上には、ともにほぼとへまへが付けはしてはいない状態となっている。なお、図4 (d) 及び図4 (d') は、酸素流量を1 sccmとした条件で作製した膜の観察結果であるが、以降に説明するように、膜形成時の温度条件が異なる。

【0092】

ECRスパッタ法での $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の特徴は、成膜温度にも関係する。図5は、基板温度に対する成膜速度と屈折率の変化を示したものである。この図には、図3 (a) に示した酸素領域Aと酸素領域Cと酸素領域Dに相当する酸素流量の成膜速度と屈折率の変化が示してある。図より、成膜速度と屈折率とが、温度に対してともに変化することがわかる。

【0093】

まず、屈折率に注目すると、酸素領域A、酸素領域C、酸素領域Dのいずれの領域に関して同様の振る舞いを示すことがわかる。具体的には、約250℃程度までの低温領域では、屈折率は約2と小さくアモルファス的な特性を示している。300℃から600℃での中間的な温度領域では、屈折率は、約2.5と論文などで報告されているバルクに近い値となり、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶化が進んでいることがわかる。これらの数値に関しては、例えば、山口らのジャパニーズ・ジャーナル・アプライド・フィジクス、第37号、5166頁、1998年、(Jpn. J. Appl. Phys., 37, 5166 (1998).) などを参考にさせていただきたい。

【0094】

しかし、約600℃を超える温度領域では、屈折率が大きくなり表面モフォロジ（表面凹凸）が大きくなってしまい結晶性が変化しているものと思われる。この温度は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のキュリー温度である675℃よりも低いが、成膜している基板表面にECRプラズマが照射されることでエネルギーが供給され、基板温度が上昇して酸素欠損などの結晶性の悪化が発生しているとすれば、上述した結果に矛盾はないものと考ええる。成膜速度の温度依存性についてみると、各酸素領域は、同じ傾向の振る舞いを示すことがわかる。具体的には、約200℃までは、温度と共に成膜速度が上昇する。しかし、約200℃から300℃の領域で、急激に成膜速度が低下する。

【0095】

約300℃に達すると成膜速度は600℃まで一定となる。この時の各酸素領域における成膜速度は、酸素領域Aが約1.5 nm/min、酸素領域Cが約3 nm/min、酸素領域Aが約2.5 nm/minであった。以上の結果から、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶膜の成膜に適した温度は、屈折率がバルクに近くなり、成膜速度が一定となる領域であり、上述の結果からは、300℃から600℃の温度領域となる。

【0096】

上述した成膜時の温度条件により、金属酸化物層の状態は変化し、図4 (c) に示した状態となる酸素流量条件で、成膜温度条件を450℃と高くすると、図4 (d) 及び図4 (d') に示すように、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の柱状結晶からなる寸法（グレインサイズ）20～40 nm程度の複数の柱状結晶部153が、が観察されるようになり、この中に、微結晶粒152が観察されるようになる。この状態では、柱状結晶部153が、図4 (c) 及び図4 (c') に示す基部層151に対応している。なお、図4に示すいずれの膜においても、XRD（X線回折法）測定では、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の（117）軸のピークが観測される。

【0097】

一般に、強誘電性を示す材料では、キュリー温度以上では結晶性が保てなくなり、強誘電性が発現されなくなる。例えば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ などのBiとチタンと酸素とから構成される強誘電材料では、キュリー温度が675℃付近である。このため、上述した温度の600℃に近い温度以上になると、ECRプラズマから与えられるエネルギーも加算され、酸素欠損などが起こりやすくなるため、結晶性が悪化し、強誘電性が発現され難くなるものと考えられる。言い換えると、強誘電体層105の形成においては、基板温度の条件を、形成している膜の屈折率が急激に大きくなって一定の値を示す温度以上で、かつ、強

誘電体層の誘電率を低く抑え、かつ、誘電率のバラつきはよいことになる。大塚の和木によれば、強誘電体層 105 が、最も良好な特性となる上記温度条件は、470℃であった。

【0098】

また、上述したような条件で成膜した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜は、100 nm 程度の厚さにすると 2 MV/cm を超える十分な電気耐压性を示すことも確認できた。以上に説明したように、ECR スパッタを用い、図 3 (a) や図 5 で示される範囲内で強誘電体材料からなる膜を形成することにより、膜の組成と特性を制御することが可能となる。

【0099】

また、図 2 に示した ECR スパッタ装置を用いて形成した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜は、図 3 (b) に示すように、成膜速度や透過率に高い均一性が得られる。図 3 (b) は、図 2 に示した装置を用いて直径が 6 インチのシリコンウエハ上に、基板温度条件を 460℃として膜厚 100 nm の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜を形成した場合の特性を示している。図 3 (b) に示されているように、成膜速度の基板内のばらつきは ±0.42% であり、屈折率の均一性は ±0.12% である。ECR スパッタ法は、非晶質の絶縁膜を形成した場合に、これと同等の高い均一性が得られることが知られている（神らのジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・アンド・テクノロジー、第 A22 巻、第 6 号、2431 頁、2004 年、参照）。

【0100】

図 3 (b) に示す結果は、屈折率が 2.6 程度の結晶性の成膜においても、ECR スパッタ装置を用いた成膜により、高い均一性が得られることを示している。このように高い均一性が得られるのは、ECR スパッタ法による成膜の均一性が高いこととともに、図 2 には示していない回転機構により所望の角度に傾斜し、かつ回転させるようにした基板ホルダ 204 を傾斜して回転させるようにしたことによるものである。このような高い均一性は、他の手法ではあまり得られない。

【0101】

例えば、高品質な膜が形成できることで知られている PLD 法では、ターゲットの面内においてレーザが照射される部分の面積が非常に小さく、小さな照射面からスパッタされるため、供給される原料に大きな分布が生じる。このために、基板に形成される膜の厚さや膜質に大きな面内分が生じ、大量生産を前提とする工業用途には向かない。また、ゾルゲル法、MOD 法、RF スパッタ法においても、成膜分布が問題となる場合が多くある。これらに対し、1%未満の面内均一性を直径 6 インチの領域で得ており、工業的に有利である。

【0102】

ところで、強誘電体層 105 は、図 6 に示す状態も観察されている。図 6 に示す強誘電体層 105 は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む金属酸化物単一層 154 と、複数の微結晶粒 152 が分散している基部層 151 との積層構造である。図 6 に示す状態も、図 4 に示す状態と同様に、透過型電子顕微鏡の観察により確認されている。上述した各金属酸化物層の状態は、形成される下層の状態や、成膜温度、成膜時の酸素流量により変化し、例えば、金属材料からなる下地の上では、酸素流量が図 3 (a) に示す β 条件の場合、図 4 (b) もしくは図 6 に示す状態となることが確認されている。

【0103】

上述したように、微結晶粒が観察される成膜条件の範囲において、非晶質の状態の場合と柱状結晶が観察される場合とが存在するが、いずれにおいても、微結晶粒の状態には変化がなく、観察される微結晶粒は、寸法が 3 ~ 15 nm 程度となっている。図 4 及び図 6 に示す状態となっている金属酸化物薄膜によれば、以降に説明するように、メモリ素子などの 2 つの状態が保持される機能素子を実現することが可能となる。

【0104】

なお、上述では、ビスマスとチタンとの 2 元金属からなる酸化物を例に説明したが、2 つの状態が保持されるようになる特性は、少なくとも 2 つの金属と酸素とから構成されて

いる他の金属酸化物薄膜においても得られるものと考えられる。すなわち、この2つの金属と酸素とから構成され、いずれかの金属が化学量論的な組成に比較して少ない状態となっている層の中に、化学量論的な組成の複数の微結晶粒が分散している状態であれば、以降に説明する特性が発現するものと考えられる。

【0105】

例えば、 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 PbNb_3O_6 、 $\text{PbNaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ などの金属酸化物薄膜であっても、いずれかの金属が化学量論的な組成に比較して少ない状態となっている層の中に、化学量論的な組成の複数の微結晶粒が分散している状態であれば、以降に説明する作用効果が得られるものと考えられる。また、例えばピスマスとチタンとの2元金属からなる酸化物の場合、金属酸化物薄膜中にランタン(La)やストロンチウム(ストロンチウム)が添加されている状態とすることで、以降に説明するように、各抵抗値の状態を可変制御させることが可能となる。

【0106】

次に、前述した特徴的な膜構造を有している金属酸化物薄膜の電気的な特性について説明する。前述したようにECRスパッタ法により成膜した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜を用いた素子として、図7に示すサンプル素子を作製し、作製したサンプル素子の特性を確認した。サンプル素子は、シリコン基板501の上に、二酸化シリコンからなる絶縁層502、ルテニウムからなる下部電極層503、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ からなる膜厚100nmの強誘電体層504、金からなる上部電極505を備えるものである。

【0107】

上部電極505と下部電極層503との間に、電圧を印加した場合の分極特性を、図8に示す。図8から、1kHzの測定において、飽和分極量が $18\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、残留分極量が $6\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と良好な分極特性が得られていることがわかる。

【0108】

さらに、発明者らは、前述した膜構成となっている $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜を詳細に調べることによって新しい現象が現れることを見いだした。まず、発明者らは、図1に示したようにECRスパッタ法で成膜した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜(強誘電体層504)の膜厚を50nm程度以下にすることで、強誘電性は小さくなる傾向があることを見いだした。また、発明者らは、強誘電体層504をある程度のリーク電流が流れる膜厚とすると、電流電圧測定に特有のヒステリシスが現れることを見いだした。

【0109】

以下、図7に示す素子に関して電気的特性を調査した他の結果を示す。図7で示す素子の下部電極層503と上部電極505との間に電圧を印加し、このときの電流を電流計により観測すると、図9に示すような結果が得られた。なお、図9では、縦軸を電流値ではなく、電流値を面積で除して電流密度として表している。以下、図9を説明し、併せて図7に示した素子のメモリ動作原理について説明する。以下で説明する電圧値や電流値は、実際の素子で観測されたものを例として使用しているが、説明する現象は、この数値に限るものではない。実際に素子に用いる膜の材料や膜厚、この他の条件によりこれ以外の数値が観測されることがある。

【0110】

まず、上部電極505に正の電圧を印加すると、図9中の(1)に示すように、0~1.5Vでは流れる電流は非常に少ない。しかし、(2)に示すように、1.5Vを超えると急に正の電流が流れる。実際には、 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の電流も流れているが、測定器を保護するためにこれ電流を流さないようにしているので、観測されていない。ここで、(1)に示す0~1.5Vの領域で、(2)に示すような電流が大きく流れないようにすると、高抵抗の状態が保持(維持)される。

【0111】

続いて、再び上部電極505に正の電圧を印加すると、(3)に示すように、0.5V

性であり、 1 A/cm^2 以上の正の電流が流れる軌跡を小9。こつに続いて、上部電極505に正の電圧を印加すると、やはり(3)に示すように 0.5 V 程度で 0.1 A/cm^2 以上の電流が流れる。しかし、今度は、上部電極505に負の電圧を印加すると、(4)に示すように、 -0.4 V 程度まで負の電流が流れ、最大 $-8\times 10^{-2}\text{ A/cm}^2$ になるが、この後、(5)に示すように、負の電流が流れなくなる。ここで、電圧の絶対値を小さくしていくと、(4)に示す軌跡を通る。

【0112】

再び、 -0.4 V 迄の負の電圧を印加すると、(4)に示すような軌跡を通る。この後、(5)に示すように、流れる電流値が減少して負の電流が流れなくなる。続いて、上部電極505に負の電圧を印加すると(5)に示すように、ほとんど電流が流れない軌跡を示すようになる。この後、電圧の絶対値を小さくしていても、(6)に示すようにほとんど電流が流れない。さらに、続いて上部電極505に正の電圧を印加すると、(1)に示すように様に $0\sim 1.5\text{ V}$ 程度まで、ほとんど電流値が流れない。

【0113】

従って、(2)の様に急激に電流が流れないように上部電極505に 1.5 V 以上の電圧を印加しなければ、(1)の様な電流が流れない高抵抗の状態を維持することになる。(1)に示す状態を「正の高抵抗モード」と呼ぶことにする。

【0114】

例えば、(2)に示すように 1.5 V 以上の電圧を印加し、急激な電流が流れる状態とすると、(3)の様な電流が流れやすくなる低抵抗の状態になる。この状態も、上部電極505に正の電圧を印加している間は維持される。(3)に示す状態を「正の低抵抗モード」と呼ぶことにする。

【0115】

しかし、上部電極505に負の電圧を印加すると、(4)に示すように、負の $0\sim -0.4\text{ V}$ の電圧領域で、初期に少量の電流が流れる低抵抗の状態になる。ここでも、 0 から -0.4 V の間で負の電圧を印加している間、この状態が維持されるので、(4)に示す状態を「負の低抵抗モード」と呼ぶことにする。

【0116】

さらに、 -0.4 V 以上の負の電圧を印加すると、(5)に示すように電流が流れなくなり、高抵抗な状態に移行する。この状態になると、(6)に示すように、負の $0\sim -1.5\text{ V}$ の電圧領域で電圧を印加している間、電流値が高抵抗の状態が維持される。この(6)に示される状態を、「負の高抵抗モード」と呼ぶことにする。

【0117】

以上より、図7に示す素子では、「正の高抵抗モード」、「正の低抵抗モード」、「負の高抵抗モード」、「負の低抵抗モード」の見かけ上4つのモードが安定して存在することになる。詳細に調べると、「正の高抵抗モード」と「負の高抵抗モード」は、同じ高抵抗の状態を示す「高抵抗モード」であり、「正の低抵抗モード」と「負の低抵抗モード」は、同じ低抵抗の状態を示す「低抵抗モード」であり、2つのモードが存在していることが判明した。つまり、「高抵抗モード」の状態にあるとき、 -1.5 V から $+1.5\text{ V}$ の電圧領域で高抵抗モードが維持される。 $+1.5\text{ V}$ 以上の電圧を印加することで遷移した「手帝王モード」の状態にあるときには、 -0.4 V ボルトから $+0.5\text{ V}$ の電圧領域で低抵抗モードが維持される。これらの2つの「高抵抗モード」と「低抵抗モード」が切り替わることになる。これらのことは、「負の高抵抗モード」や「負の低抵抗モード」の負の抵抗モードについても同様である。

【0118】

また、各「正のモード」の実際の電流値は、 0.1 V 印加時に、「正の高抵抗モード」で $1\times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ であり、「正の低抵抗モード」で $1\times 10^{-1}\text{ A/cm}^2$ であることから、各々の比は、 100 倍にも達する。このことは、容易なモードの識別を可能にするものである。上述した「低抵抗モード」と「高抵抗モード」のモードをメモリ動作として応用することで、上記素子が、不揮発性で非破壊のメモリとして使用できることを、発明

白っぽく見えた。

【0119】

ところで、一般に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶は、ペロブスカイト型ピスマス積層構造の強誘電体であるが、膜厚を40 nm以下と薄層化した場合、リーク電流が多く流れるようになるために明確な強誘電性が観測されないことが知られている。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ から構成された図4及び図6に例示する構成の金属酸化物層（金属酸化物薄膜）においても、膜厚が40 nm以下になると電流が多く流れるようになり（測定値）、明確な強誘電性が観測されない。これに対し、上記構成の金属酸化物薄膜は、膜厚が40 nmを超えて厚くなると、成膜直後の状態で、流れる電流（測定値）が小さくなり、僅かに強誘電性が観測されるようになる。

【0120】

上述した金属酸化物薄膜は、強誘電性が示されて電流（測定値）が小さい場合には、一般的な強誘電体と同様に、図10に示すような電流電圧特性を示す。なお、明確な強誘電性を確認できない場合においても、この特性を示すものもある。図10に示す状態を説明すると、まず、0 Vで0 Aの初期状態から、正の直流電圧を印加していくと、正の電流が流れ始める。流れる電流値は、はじめは穏やかに増加していくが、+4 V以上の電圧を印加すると電流値が大きくなり、+5.3 Vで+2.5 nAの電流値が流れるようになる。

【0121】

この状態から、印加している電圧を順次小さくしていくと、初期値からの電流電圧特性とは異なり、電流が流れない傾向の特性をとるようになる。例えば、電圧を低下させる場合、+4 Vにまで低下すると、電圧を上昇させている場合（+1 nA）とは異なり、+0.1 nA程度しか流れなくなる。しかも、印加する電圧を0 Vに低下させると、-0.5 nAの電流が流れるようになる。

【0122】

さらに、負の電圧を印加していくと、例えば、-4 Vで-2.3 nA程度、-5.3 Vで-2.8 nA程度の負の電流が流れる。この状態から負の電圧を0に近づけていくと、0 Vから負の電圧を印加した場合とは異なり、電流が流れない傾向の特性をとるようになる。例えば、-4 Vで-0.5 nA程度しか流れなくなる。しかも、印加する電圧を0 Vにすると、+1 nAの正電流が流れるようになる。

【0123】

以上に説明したように、強誘電体は、正の電圧印加・負の電圧印加により電流電圧特性が異なるヒステリシスを持っている。これは、静電緩和からくるヒステリシスとしてよく知られている。しかしながら、このヒステリシスは、時間の経過により30秒程度ですぐに緩和して消滅してしまう。このため図10に示す長時間のデータ保持を可能とする特性は、不揮発性のメモリとして利用することができない。

【0124】

また、一般的に耐圧が高い絶縁膜や強誘電体膜においては、5 Vを超える高い電圧を印加することで、膜が静電破壊することもある。例えば、耐圧が高い強誘電体からなる例えば膜厚200 nm以上の強誘電体薄膜に、高い電圧を印加した場合について以下に示す。図11に示すように、+15 Vまで印加しても、 10^{-9} A程度の微少な電流しか流れないが、これ以上の電圧を印加すると急激に電流が流れるようになり、薄膜自体が破損する静電破壊（ブレイクダウン）を引き起こす。このように静電破壊した薄膜は、これ以降常に大きな電流が流れる状態となり、2つ以上の抵抗値を持つ状態は得られない。

【0125】

以上に説明した強誘電体における特性に対し、図4，図6に例示したように、「 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む層からなる基部層の中に、粒径3～15 nm程度の複数の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の微結晶粒が分散している金属酸化物薄膜」は、膜厚40 nm程度の状態では、図12に示すような電流電圧特性を示す。まず、図1，2を用いて説明したように、ECRスパッタ法により強誘電体層105を形成し、図1（e）に示すような素子を形成した初期の段階では、+14 Vまで電圧を印加しても、1

り、高抵抗の低い電流が流れない高い電気耐圧を小さい値とになっている。

【0126】

さらに、+15 V以上の電圧を印加すると、図11に示した特性と同様に、急激に電流が流れるようになる。しかしながら、本実施の形態における金属酸化物薄膜では、高電圧を印加して電流が流れる状態となった後に負の電圧を印加すると、 -10^{-2} A程度の電流が流れるが、印加する負の電圧を-2 V程度とすると、急に電流が流れない高抵抗の状態となる。この後、この状態から正の電圧を印加すると、正の高抵抗状態の電流電圧特性となり、+2.5 V程度で急激に電流値が大きくなり、正の低抵抗状態となる。これは、図9に示す特性と同様である。

【0127】

以上に説明したように、上述した金属酸化物薄膜は、40 nm程度以上の膜厚においては、電気耐圧の大きい成膜初期状態において、+15 V程度の高い電圧を印加することで、図9に示すような、特徴的な電流電圧特性が発現されるようになる。このように、成膜初期状態から抵抗変化特性を示す状態に変化させる初期処理を、電氣的初期化(Electric Orientation: EO)処理と呼ぶこととする。本実施の形態の金属酸化物薄膜は、膜厚が厚く電氣的な耐圧が高い状態で成膜した状態では、EO処理をすることで、前述した各特性を示すようになり、メモリ素子などを実現することが可能となる。

【0128】

上述したEO処理は、10 Vを超える電圧を素子に印加することになるため、例えば、半導体素子と集積して図1(e)もしくは図7に示す素子を形成している状態でEO処理をする場合、半導体素子を破壊する場合がある。これを抑制するために、ECRプラズマを用いてEO処理を行うようにしてもよい。例えば、ECRプラズマ装置では、発散磁界によりプラズマ流を生成し、20~30 eVのエネルギーを持つプラズマ流を処理対象の基板に照射させることができる。プラズマ流中のエネルギー分布は、プラズマ流の発散方向に垂直な断面では、磁界の分布を反映して中心から周辺に向かって分布を持っている。

【0129】

このエネルギー分布は、発散磁界の発散度により数eVから数10 eVの間で制御可能であり、中心と周辺との間で数ボルトから数十Vの電位差を発生させることができる。従って、図7に示す素子において、下部電極層503に接続する配線の一端をプラズマ流の周辺部に晒し、上部電極505がプラズマ流中の中央部に晒される状態とすれば、プラズマ流中の分布から発生する電位差で、これら2つの電極間にEO処理に必要な電圧を印加することが可能となる。例えば、Arを主成分とするプラズマを発生させて素子に照射することで、1秒から数十秒という短い時間でEO処理をすることが可能である。

【0130】

なお、上述では、強誘電体膜として $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を用いた例を示した。しかしながら、前述したように、他のピスマスとチタンを含む強誘電体(少なくとも2つの金属からなる金属酸化物)でも同様の結果が得られる。さらに、他の酸化物強誘電体も同様であり、ペロブスカイト構造を持つ材料、又は、擬イルメナイト構造を持つ材料、さらに、タンゲステン・ブロンズ構造を持つ材料、ピスマス層状構造を持つ材料、パイロクロア構造を持つ材料も同様の成膜が可能である。

【0131】

詳細には、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y)(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 KNbO_3 、 YMnO_3 など、 PbNb_3O_6 、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x/3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 、さらに、一価、二価、三価の少なくとも一種のイオン及びこれらのイオンの組み合わせを表す記号をAとし、四価、五価、六価の少なくとも一種のイオン及びこれらのイオンの組み合わせを表す記号をBとし、酸素を表す記号をOとし、ピスマスを表す記号をBiとし、mを1から5を表す記号としたときに、 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ で表されるピスマス層状構造を持つ強誘電体でも、同様である。

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ で表されるピスマス層状構造を持つ強誘電体としては、例えば、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{PbBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BiO}_4\text{Ta}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ta}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ta}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ta}_5\text{O}_{18}$ が挙げられる。

【0133】

さらに、ランタン系列から選ばれる少なくとも一種の希土類金属元素を表す記号を Ln とし、II族の軽金属(Be 、 Mg とアルカリ土類金属の Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ra)から選ばれる少なくとも一種を表す記号を Ae とし、III族、IV族、V族、VI族、VII族、VIII族、I族、II族の重金属(遷移金属)から選ばれる少なくとも一種を表す記号を Tr とし、酸素を示す記号を O としたとき、 $\text{Ln}_{1-x}\text{Ae}_x\text{TrO}_3$ 、又は、 $\text{LnAe}_{1-x}\text{Tr}_x\text{O}_3$ で表されるものである。ただし、 x は、固溶限界範囲内で有効な数字を示すものである。上述した各強誘電体よりなる膜は、各々を構成している金属から構成されているターゲットを用いたスパッタ法により形成できる。また、上述した各強誘電体よりなる膜は、各々を構成している金属と酸素とから構成されているターゲットを用いたスパッタ法により形成できる。

【0134】

これまでの実施の形態では、成膜中に基板に電圧などのバイアスを印加していなかったが、プラズマのイオンのエネルギーを制御することを目的として、基板にバイアスを印加しても良い。また、上述では、 300°C から 600°C の温度領域を用いるようにしたが、これに限るものではない。 ECR スパッタ法により、基板温度を 250°C 程度の低温とした状態で強誘電体層を形成した後、形成した強誘電体層を加熱処理することにより、所望の膜質とすることが可能である。

【0135】

また、上述では、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の成膜後に、すぐに、大気中に取り出していたが、成膜に引き続いて、プラズマを発生させたままの状態ではターゲットの電圧の印加を停止してスパッタを停止して、アルゴンと酸素からなる ECR プラズマを成膜した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜に照射しても良い。このことによって、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の表面における酸素不足を防ぎ、膜特性を向上させる効果が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0136】

【図1】 発明の実施形態における薄膜形成方法例を説明するための概略的な工程図である。

【図2】 本実施の形態の製造方法で用いる ECR スパッタ装置の例を示す構成図である。

【図3】 ECR スパッタ法を用いて $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を成膜した場合の、導入した酸素流量に対する成膜速度の変化を示した特性図(a)と、基板内における成膜速度の均一性及び透過率の均一性を示す特性図(b)である。

【図4】 図3中の酸素流量条件で作製したピスマスチタン酸化物薄膜の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す顕微鏡写真を含む説明図である。

【図5】 基板温度に対する $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の成膜速度と屈折率の変化を示した特性図である。

【図6】 ピスマスチタン酸化物薄膜の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を模式的に示す説明図である。

【図7】 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜を用いた素子の構成例を示す構成図である。

【図8】 図7に示す素子の上部電極505と下部電極層503との間に電圧を印加した場合の分極特性を示す特性図である。

【図9】 図1に示す素子の下部電極層103と上部電極105との間に電圧を印加し

たこと、その電流変化の状態を示す付注図である。

【図 1 0】一般的な強誘電体の電流電圧特性を示す特性図である。

【図 1 1】一般的な強誘電体薄膜に、高い電圧を印加した場合に起こる静電破壊（ブレイクダウン）の状態を説明するための特性図である。

【図 1 2】「 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む層からなる基部層の中に、粒径 3 ～ 15 nm 程度の複数の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の微結晶粒が分散している膜厚 40 nm 程度の金属酸化物薄膜」における電流電圧特性を示す特性図である。

【図 1 3】スタック型キャパシタを持つ F e R A M の構成例を示す構成図である。

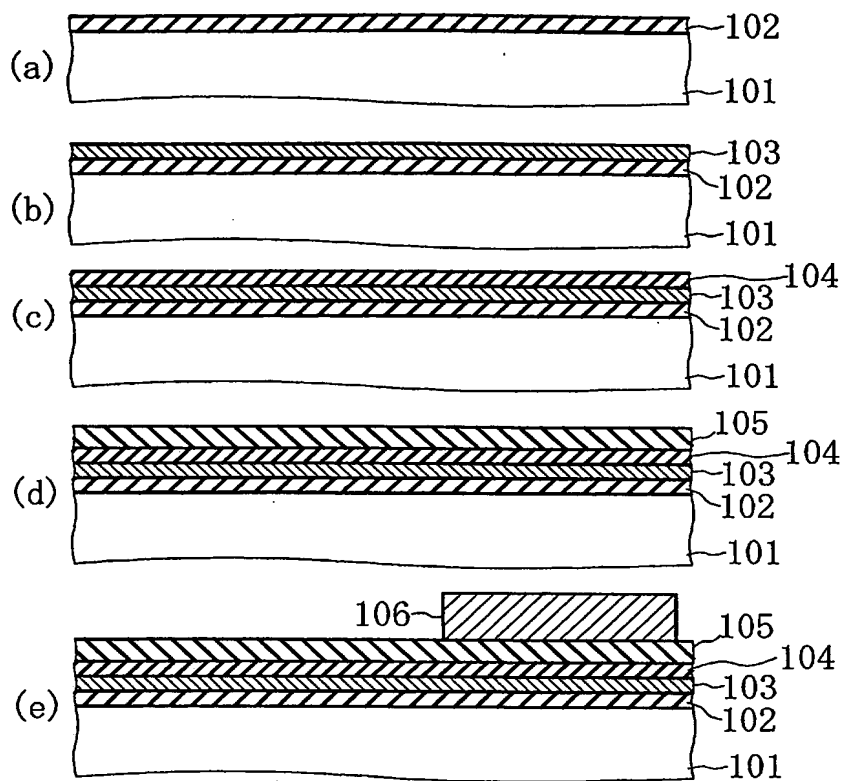
【図 1 4】M F I S 型 F e R A M の構成例を示す構成図である。

【符号の説明】

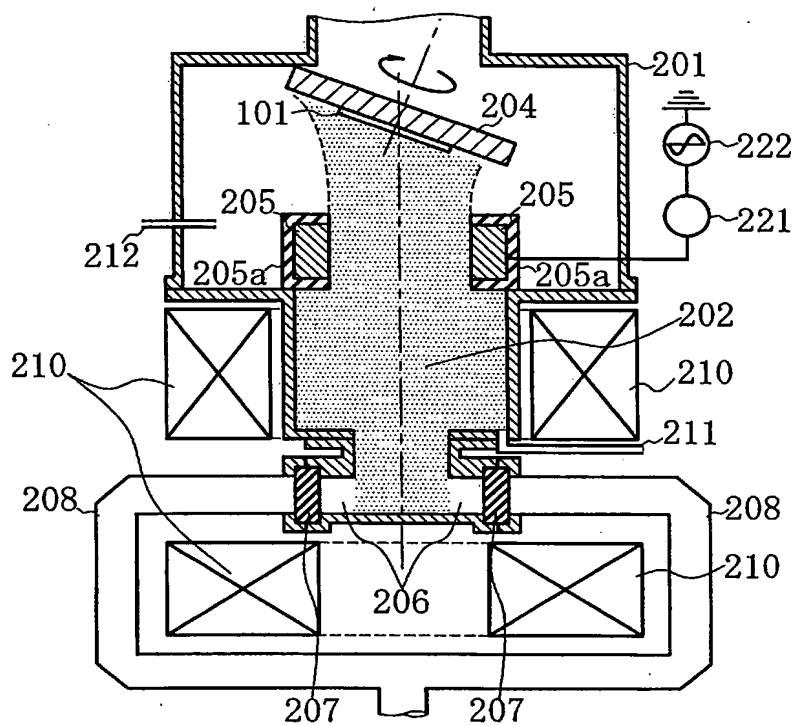
【 0 1 3 7 】

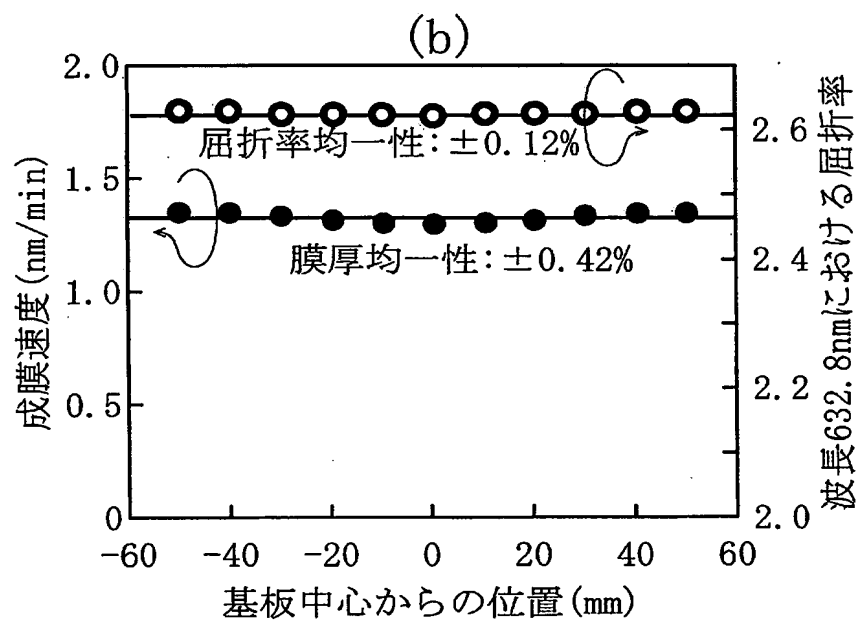
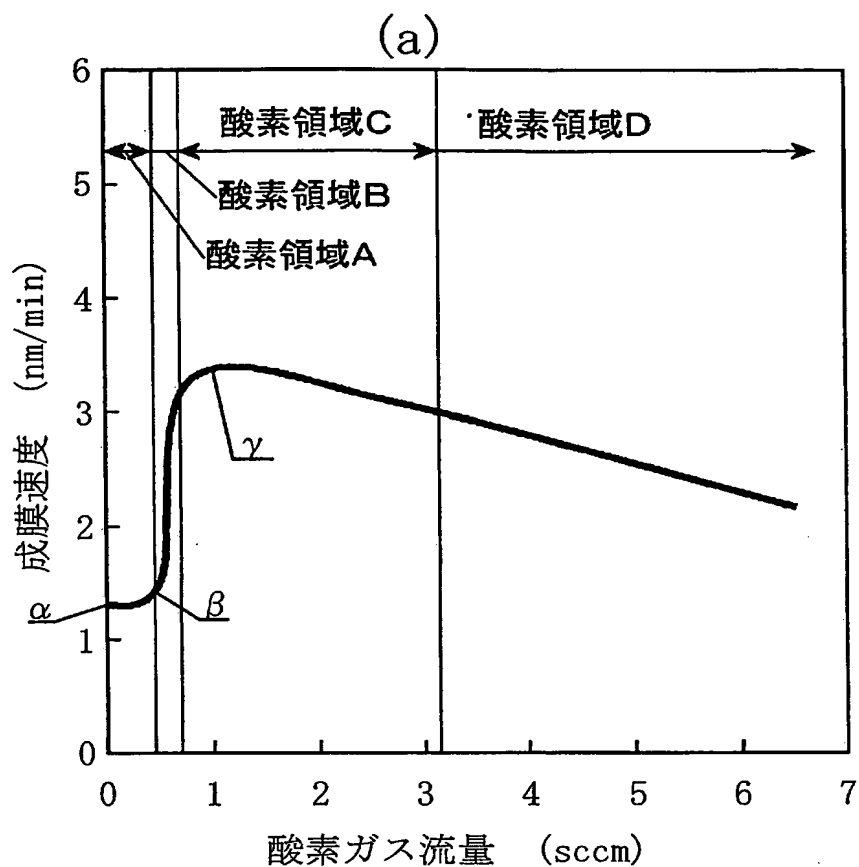
1 0 1 … シリコン基板、1 0 2 … 絶縁層、1 0 3 … 下部電極層、1 0 4 … 多層絶縁層、1 0 5 … 強誘電体層、1 0 6 … 上部電極。

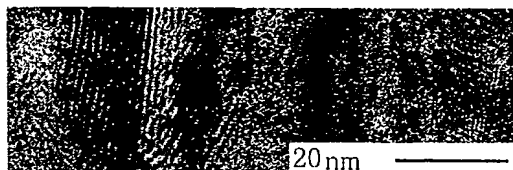
【 図 1 】



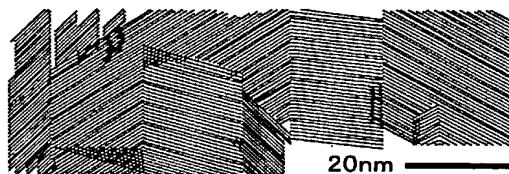
【 図 2 】



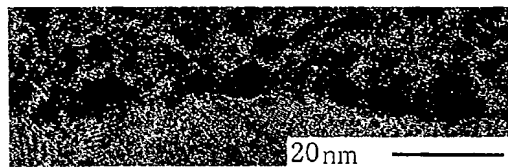




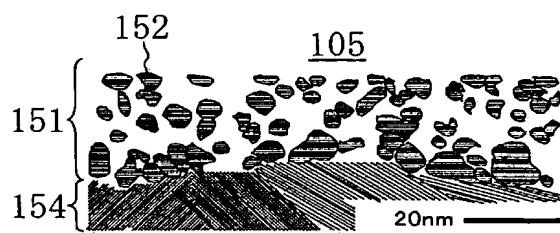
(a)



(a')



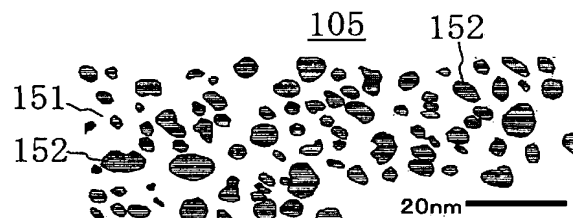
(b)



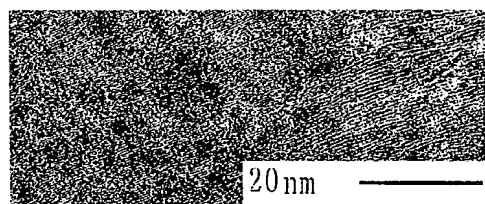
(b')



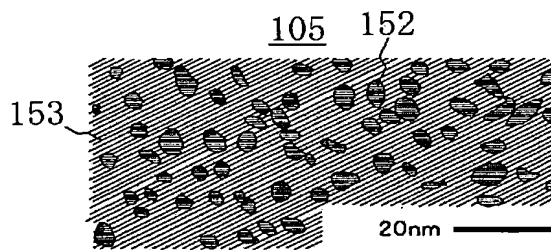
(c)



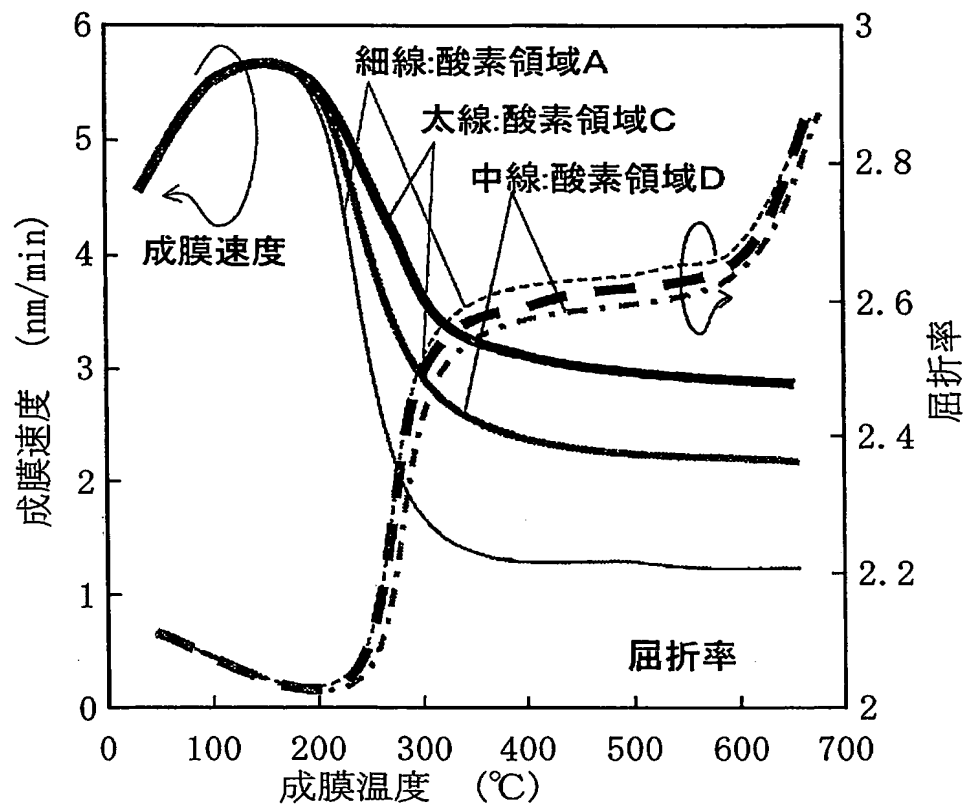
(c')



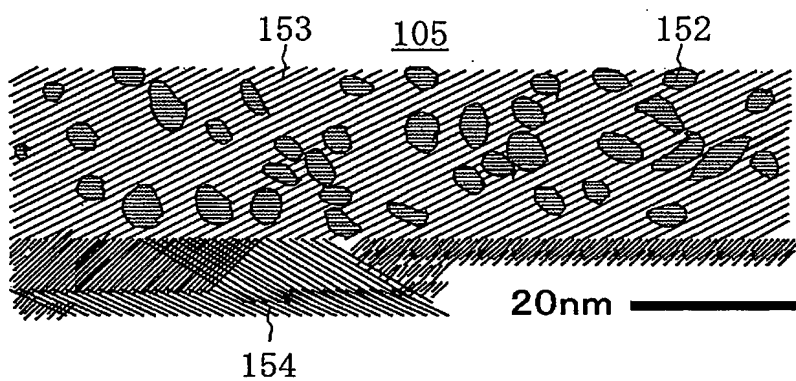
(d)



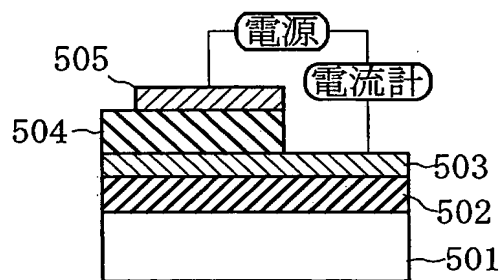
(d')

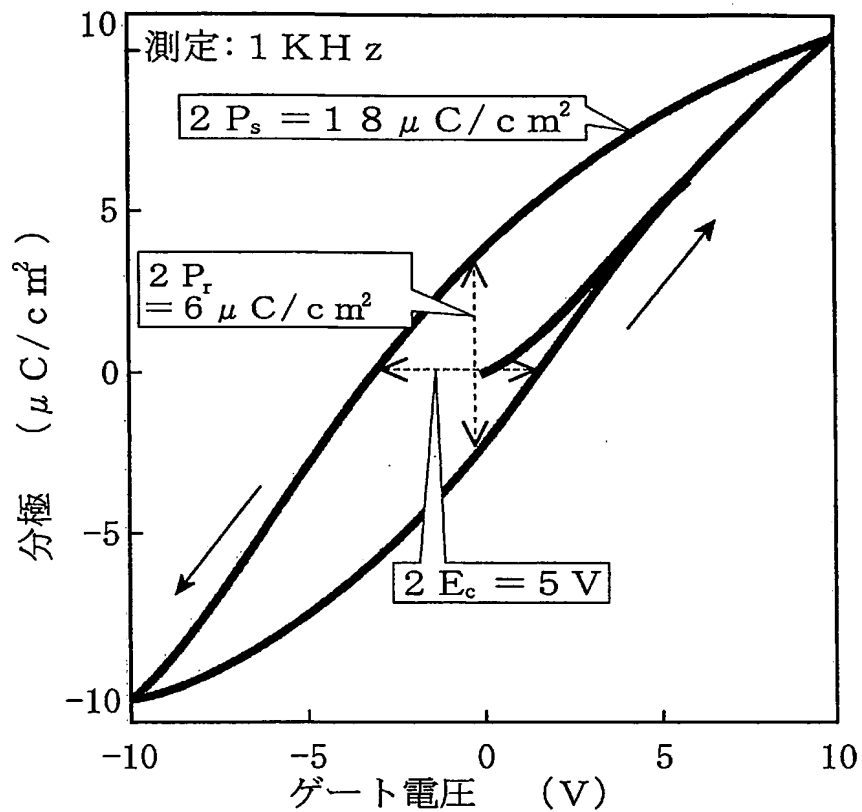


【図 6】

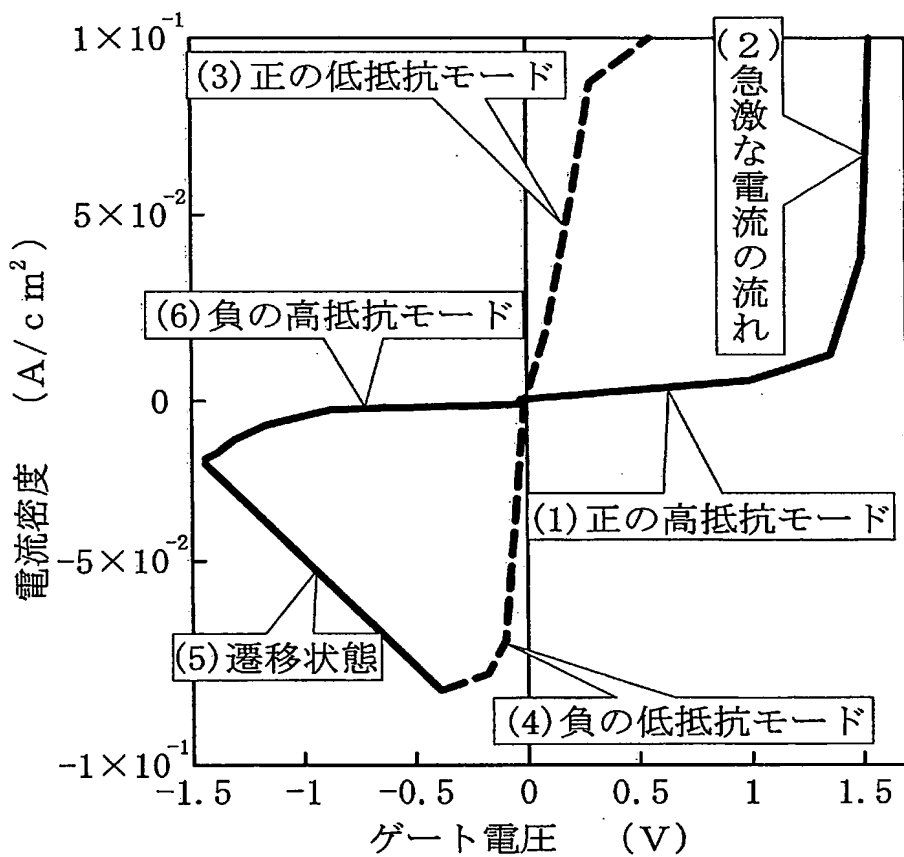


【図 7】

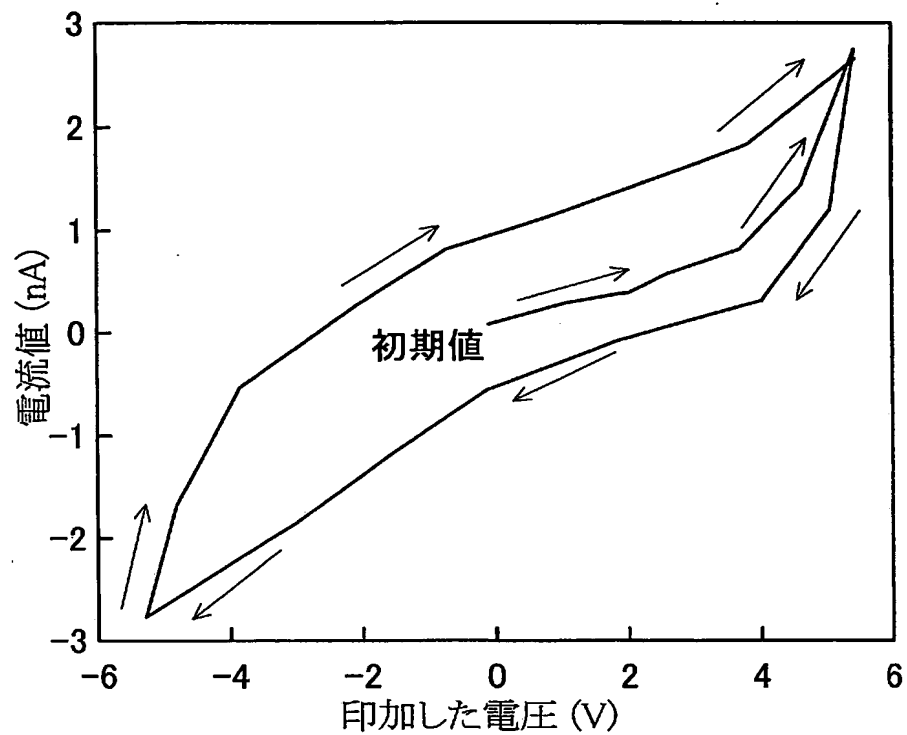




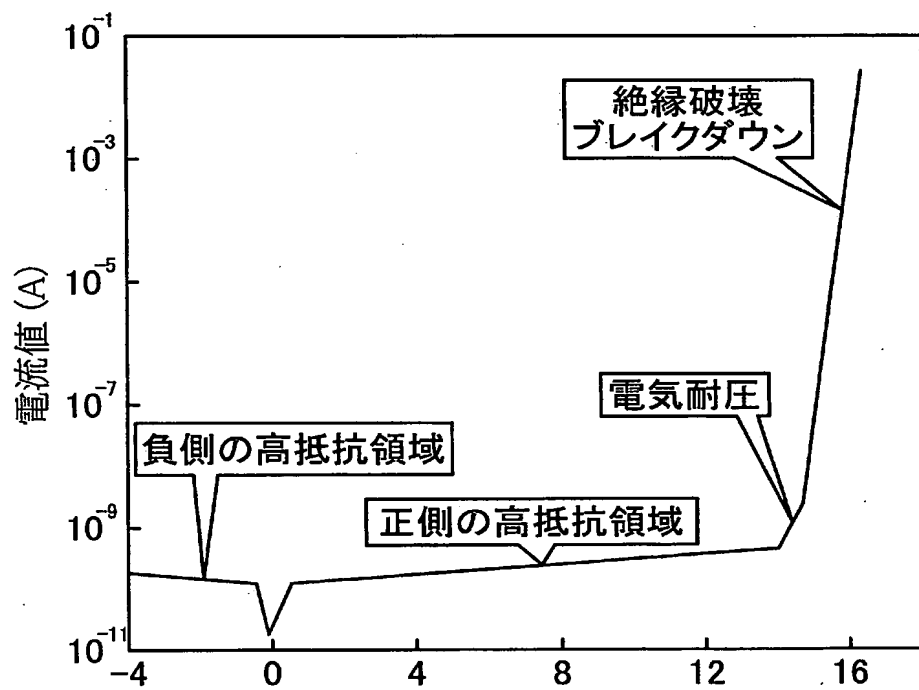
【図 9】

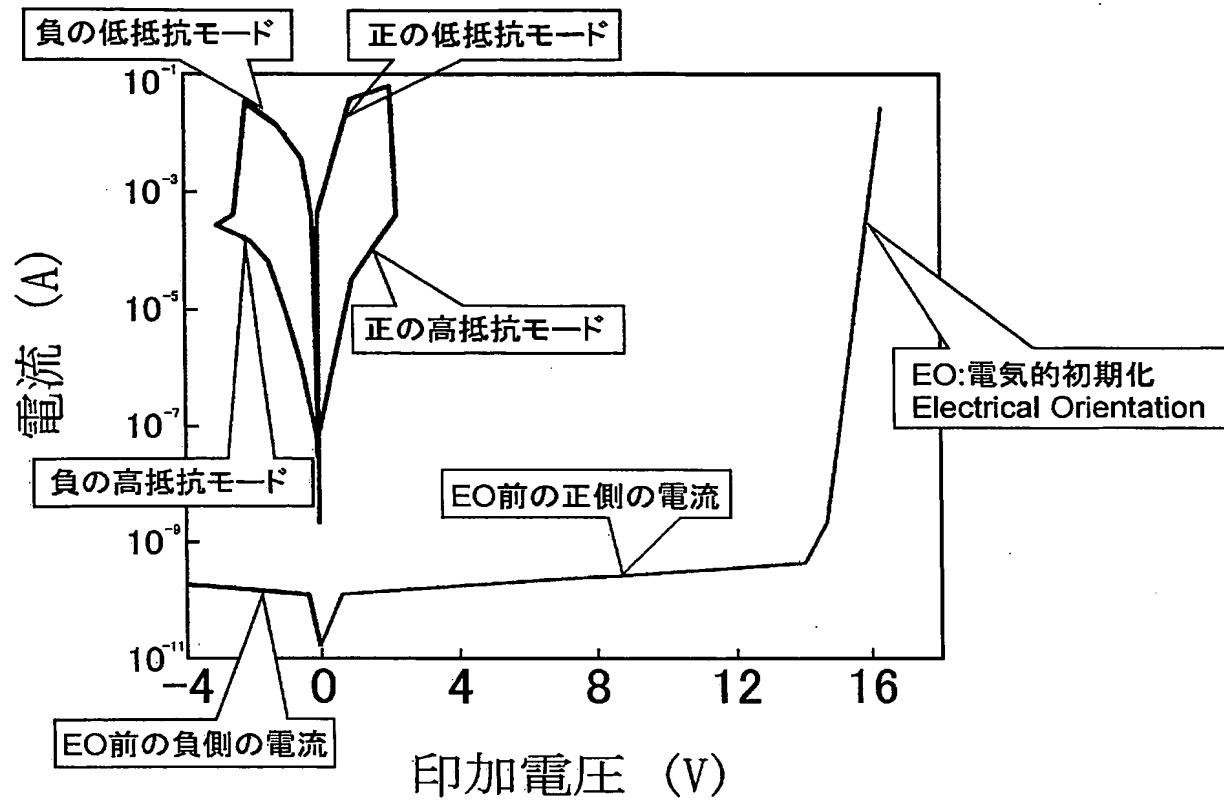


【図 1 0】

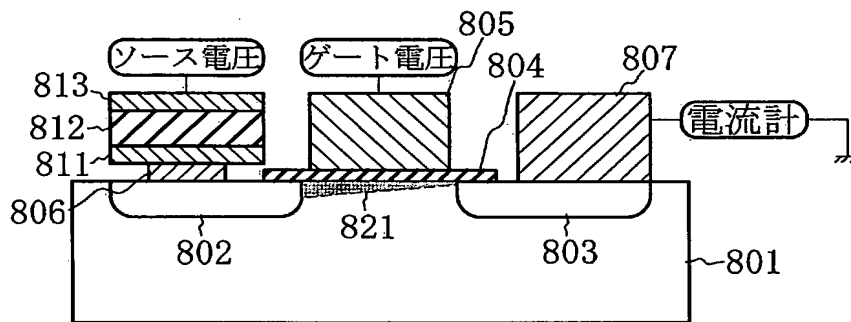


【図 1 1】

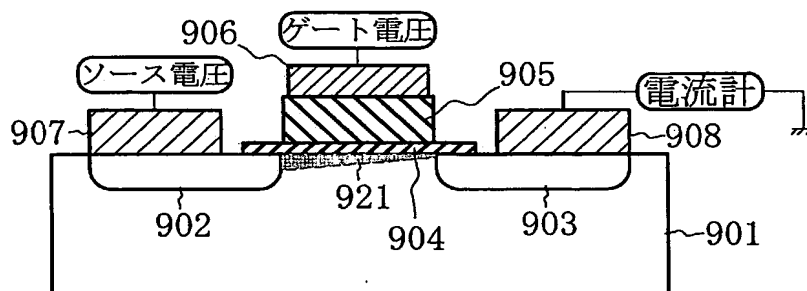




【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【要約】

【課題】 E C R スパッタ法において、酸素流量を制御することなどにより、良好な強誘電体特性を持つ強誘電体膜が形成できるようにする。

【解決手段】 B i と T i の割合が 4 : 3 の焼結体 (B i - T i - O) をターゲット用い、プラズマガスとしてアルゴン (A r) と酸素ガスとを用いた E C R スパッタ法により、多層絶縁層 1 0 4 の上に、表面を覆う程度に、強誘電体層 1 0 5 が形成された状態とする。例えば流量 2 0 s c c m で希ガスである A r ガスを導入し、例えば流量 1 s c c m で反応ガスである O₂ ガスを導入し、プラズマ生成室を例えば 1 0⁻³ P a 台の圧力に設定する。ターゲットより飛び出した B i 粒子と T i 粒子は、プラズマ及びプラズマにより活性化した酸素ガスと共に、多層絶縁層 1 0 4 の表面に到達し、活性化された酸素により酸化される。

【選択図】 図 1

0 0 0 0 0 4 2 2 6

19990715

住所変更

5 9 1 0 2 9 2 8 6

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

日本電信電話株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/013413

International filing date: 21 July 2005 (21.07.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-357429
Filing date: 09 December 2004 (09.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 25 August 2005 (25.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.